N° d'ordre : 16

THÈSES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON
pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Alain ZALMANSKI
Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des propriétés chimiques de la chlorhydrine sulfurique

CHLOROSULFONYLATION D'AMINES AROMATIQUES ACETYLEES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Février 1962
devant la Commission d'Examen :

MM.	R. JACQUEMAIN	Président
	R. PERROT	Examinateurs
	J. BERNARD	Examinateurs

N° d'ordre : 16

THÈSES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON
pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Alain ZALMANSKI
Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des propriétés chimiques de la chlorhydrine sulfurique

CHLOROSULFONYLATION D'AMINES AROMATIQUES ACETYLEES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Février 1962
devant la Commission d'Examen :

MM.	R. JACQUEMAIN	Président
	R. PERROT	Examinateurs
	J. BERNARD	Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD.

Professeurs Honoraires : MM. BAILLAUD R., TOURNEUX, TRILLAT, VINCENSINI.

Maître de conférences Honoraire : M. GRANIER.

DOYEN : M. JACQUEMAIN : Légion d'Honneur, Croix du Combattant 14-18, Serv. milit. vol., Médaille d'Argent d'Ed. Physique, O.M. Santé, Méd. Victoire, Commandeur des Palmes Académiques, Chimie Appliquée.

ASSESSEUR : M. MESNAGE : Officier des Palmes Académiques, Chronométrie.

PROFESSEURS : MM. TRONCHET : Légion d'Honneur, Officier des Palmes Académiques, Botanique.

DUFFIEUX : Légion d'Honneur, Officier des Palmes Académiques, Chevalier du Mérite Agricole, Physique Générale.

CHATELET : Officier des Palmes Académiques, Mathématiques.

PERROT : Officier des Palmes Académiques, Chimie Générale.

DREYFUSS : Officier des Palmes Académiques, Méd. Comb. Volont. Résistance, Géologie-Minéralogie.

THEOBALD : Légion d'Honneur, Officier des Palmes Académiques, Paléontologie et Géologie Stratigraphique.

CROISOT : Chevalier des Palmes Académiques, Méthodes mathématiques de la Physique.

DELHAYE : Chevalier des Palmes Académiques, Astronomie.

QUANTIN : Officier des Palmes Académiques, Botanique.

CHALEAT : Mécanique Appliquée.

UEBERSFELD : Physique.

RIPPLINGER : Zoologie.

NAHON : Mécanique Générale.

PROFESSEUR SANS CHAIRE

M. BERNARD : Chevalier des Palmes Académiques, Chimie Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MMrs	
PHAN MAU QUAN	: Mathématiques.
RIGAL	: Calcul numérique.
BAILLAUD	: Botanique
POTIER	: Chevalier des Palmes Académiques, Physique des Solides.
Mme ROZIS	: Chevalier des Palmes Académiques, Physique.
THIEBAUT	: Géologie Minéralogie.
GOMOT	: Biologie Animale.
VIENOT	: Physique.
MOTCHANE	: Electronique
REMOND	: Chargé d'enseignement de la maîtrise de conférences de Chronométrie.

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. LAMBERT	: Chevalier des Palmes Académiques.

-:-:-:-:-:-:-:-:-

A mes Parents

A ma Femme

Pour mes Enfants

Le présent travail a été effectué de 1958 à 1961 au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université de BESANCON.

Avant de l'exposer, je tiens à exprimer à mon Maître, Monsieur le Professeur R. PERROT, mon respectueux attachement et ma profonde reconnaissance pour la bienveillance et la sollicitude avec lesquelles il a guidé mes recherches.

Je n'oublie pas ce que je dois à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement m'a été précieux .

Que Monsieur le Doyen JACQUEMAIN et Messieurs les Professeurs PERROT et BERNARD, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Ce travail a pu être réalisé et publié grâce à l'aide matérielle de la Compagnie Française des Matières Colorantes.

Je tiens à exprimer mes remerciements à la Direction Générale de la Compagnie Française des Matières Colorantes en la personne de son Directeur-Général

Monsieur Ch. RITTER

INTRODUCTION

La chlorhydrine sulfurique (ou acide chlorosulfonique) est connue depuis 1854 (1). Depuis cette époque ses propriétés chimiques ont été bien étudiées. Elle est un agent de chlorosulfonylation, de sulfonation, de condensation et même parfois de chloruration (2).

En 1866 BAUMSTARK (3) traitait déjà des composés organiques par la chlorhydrine sulfurique pour obtenir des sulfochlorures, imité par MULLER en 1873 (4), CLAESSON en 1879 (5).

En 1906, SCHROETER (6), en préparant ces mêmes sulfochlorures par action du pentachlorure de phosphore sur des sulfonates alcalins, allait leur donner un nouvel essor.

Il fallut cependant attendre 1916 pour qu'un brevet (7) signalât l'action de la chlorhydrine sulfurique sur une amine acylée aromatique. Mais c'est STEWART (8) qui développa véritablement cette méthode en 1922. YASNITSKII (9), SOLODAR et CHEVTCHENKO (10) s'attachèrent à en déterminer le mécanisme.

A partir de 1953 M. PERROT et M^lle BOURGAU ont étudié la chlorosulfonylation du noyau naphtalénique dans le cas de l'acétyl β-naphtylamine et ont isolé trois isomères. Leurs travaux ont été complétés par une étude de l'action de la chlorhydrine sulfurique sur des amines secondaires acylées des séries naphtalénique et benzénique.

C'est cette étude que nous envisagions de poursuivre avec les dinaphtylamines symétriques acylées. Par suite de l'obtention de disulfochlorures que nous ne pouvions identifier, nous avons orienté à nouveau nos recherches vers des amines primaires à caractère aromatique.

Notre travail expérimental nous incite à diviser notre exposé en cinq chapitres.

I Partie théorique générale.
II Acétyldinaphtylamines symétriques.
III Acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène.
IV Acétylaminotétralines
V Acétylamino-5 acénaphtène.

-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE PREMIER

- PARTIE THEORIQUE GENERALE -

Nous envisageons dans ce chapitre la chlorosulfonylation directe d'un noyau aromatique par la chlorhydrine sulfurique et plus spécialement la chlorosulfonylation des amines aromatiques acylées. Puis nous étudierons la préparation des sulfochlorures par voies indirectes et les propriétés des sulfochlorures et de leurs dérivés. (sulfonamides et sulfochlorures).

I Préparation des sulfochlorures par voie directe

En série aliphatique le traitement d'un hydrocarbure par le chlore et l'anhydride sulfureux à la lumière conduit par une réaction radicalaire à des sulfochlorures du type mersol (I2). Cette réaction a fait l'objet de nombreux brevets.

En série aromatique la chlorosulfonylation directe du noyau se fait par traitement de l'hydrocarbure au sein ou non du chloroforme par la chlorhydrine sulfurique (13). Suivant les proportions de réactifs et les températures, on obtient des acides sulfoniques, des sulfochlorures, et aussi des sulfones. Le mécanisme de l'action de la chlorhydrine sulfurique (ou acide chlorosulfonique) a été étudié par HARDING (14) sur le toluène. Cet auteur a montré que les premiers produits formés sont des acides sulfoniques qui sont transformés ultérieurement en sulfochlorures conformément au schéma.

$$ArH + HSO_3Cl \longrightarrow Ar\text{-}SO_3H + HCl$$

$$Ar\text{-}SO_3H + HSO_3Cl \longrightarrow Ar\text{-}SO_2Cl + H_2SO_4$$

La chlorosulfonylation des amines aromatiques acylées décrite dans un brevet dès 1916 (7), a été mise au point par STEWART en 1921 (8). Elle consiste à traiter l'acylamine par un excès de chlorhydrine sulfurique à une température comprise entre 50 et 80°. Pour l'acétanilide

le schéma réactionnel est le suivant :

(1) $CH_3-CO-NH-C_6H_5 + HSO_3Cl \longrightarrow CH_3-CO-NH-C_6H_4-SO_3H + HCl$

(2) $CH_3-CO-NH-C_6H_4-SO_3H + HSO_3Cl \longrightarrow CH_3-CO-NH-C_6H_4-SO_2Cl + H_2SO_4$

(3) $CH_3-CO-NH-C_6H_4-SO_2Cl + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-CO-NH-C_6H_4-SO_3H + HSO_3Cl$

Le groupement SO_2Cl se fixe en position para par rapport au groupement acylamino. Le rendement est d'environ 75 %.

Ainsi que l'ont montré les travaux de SOLODAR et CHEVTCHENKO (10), de STEWART (8), de YASNITSKII (9), la réaction (1) a lieu assez rapidement et à basse température. Puis la chlorhydrine réagit sur l'acide sulfonique formé (réaction 2) et le rendement en sulfochlorure augmente. Ensuite il y aurait reconversion du sulfochlorure (réaction 3), reconversion d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Yasnitskii a montré que la réaction

$$Ar-SO_3H + HSO_3Cl \underset{3}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} Ar-SO_2Cl + H_2SO_4$$

n'était réversible qu'à basse température. A haute température elle aurait lieu dans le sens (3). La reconversion a lieu à 70° pour l'acétanilide, 60° pour l'acétyldiphénylamine, 80° pour l'acétylamino-1 naphtalène. D'autre part lorsque dans certains cas la vitesse de sulfonation par l'acide sulfurique est plus rapide que celle par la chlorhydrine, il y a formation d'eau.

$$Ar-H + H_2SO_4 \longrightarrow Ar-SO_3H + H_2O$$

Cette eau hydrolyse une partie de la chlorhydrine, augmente la concentration en acide sulfurique, et fait rétrograder la réaction dans le sens favorable à la formation d'acide sulfonique (15).

D'après les indications données dans la littérature, nous avons introduit l'amine, en solution ou non dans le chloroforme, dans un excès de chlorhydrine sulfurique (5 à 6 fois la quantité théorique). On opère sous agitation en refroidissant le mélange réactionnel entre 0 et

15°. Une fois l'addition de l'acylamine terminée, on chauffe trois à quatre heures, le plus souvent vers 60°. Le mélange réactionnel est alors versé sur de la glace pilée qui hydrolyse la chlorhydrine en excès. Le produit de la réaction se sépare sous forme de gomme se prenant en une masse cristalline au bout d'un certain temps. Même après filtration, le produit brut conserve une forte proportion d'eau (50 % de son poids) qu'il ne perd même pas par centrifugation ou abandon sur du papier filtre. De plus, rares sont les sulfochlorures que l'on peut sécher à l'air sans altération par hydrolyse. C'est pourquoi les rendements en sulfochlorures purs sont souvent assez médiocres, bien que ceux en produit brut soient satisfaisants.

Le plus souvent nous avons extrait par du chloroforme le produit dès sa formation. La solution chloroformique lavée à l'eau glacée, séchée avec du chlorure de calcium a été évaporée sous vide. Le sulfochlorure se présente alors sous forme d'un produit très impur ou d'une cire. S'il précipite de la solution chloroformique, sa purification est aisée car les sulfochlorures secs se manipulent relativement facilement. Cependant dans quelques cas (acétyldinaphtylamine) nous n'avons pu trouver de solvants de cristallisation convenables. Les uns (éther de pétrole, benzène) ne dissolvent pratiquement pas le sulfochlorure, les autres (chloroforme, acétone) ne laissant rien précipiter au refroidissement. Par exemple nous avons dû insolubiliser les sulfochlorures provenant de l'acétyl di β -naphtylamine en solution chloroformique par de la ligroïne, pour obtenir un produit impur mais sec.

Lorsque l'évaporation de la solution chloroformique conduit à un sirop épais sans tendance à la cristallisation, nous avons, soit traité ce sirop par l'ammoniaque afin d'essayer d'obtenir un dérivé cristallisé stable, soit extrait par un autre solvant plus approprié.

Dans le cas de produits se décomposant rapidement nous nous sommes heurté à une impossibilité.

Le solvant d'extraction le plus commode est le chloroforme qui, contrairement à l'éther, ne dissout que très peu d'eau. RICHMOND a obtenu de bons résultats avec des méthylcétones en C_4-C_6 du type isopropyl-méthylcétone (16).

Nous voyons que deux problèmes essentiels se posent lors de la chlorosulfonylation de composés aromatiques:

- Déterminer la température de réaction qui fournit le meilleur rendement en sulfochlorure.
- Trouver une méthode convenable de purification du produit brut, en particulier, dans le cas de produits bruts infiltrables, éliminer l'eau et l'acidité des gommes, sans dégrader le sulfochlorure.

Nous serions incomplet si nous ne signalions pas une des difficultés majeures de la chlorosulfonylation.

La chlorhydrine sulfurique a un poids moléculaire de 116. Nous avons fait réagir des amines à haut poids moléculaire (200 - 400). Par suite, même avec un excès de chlorhydrine (d = I,8), si on veut utiliser 0,02 à 0,04 mole d'amine (5-10g) il faudra prendre 9 - 18g d'acide chlorosulfonique soit 5 à 10 cm^3. Les amines acylées, solides très peu denses, occupent un volume quinze à vingt fois supérieur à celui de la chlorhydrine. L'agitation est alors illusoire, le mélange réactionnel très visqueux. De plus il est difficile sur un appareil de 20 à 30 cm^3, d'adapter un thermomètre, un orifice d'introduction de l'amine, une évacuation de gaz, et surtout un dispositif d'agitation efficace.

Ceci nous a obligé, pour travailler valablement, à préparer des quantités importantes de produits de départ afin d'opérer sur 0,5 à 1 mole de chlorhydrine sulfurique.

C'est pourquoi nous avons réservé dans notre exposé une place importante à la préparation de ces produits de départ , qui bien que décrits, ont fait de notre part l'objet d'études systématiques afin d'augmenter les rende-

ments cités ou afin de trouver des voies d'accès plus pratiques.

La chlorosulfonylation directe des amines aromatiques acylées a fait depuis le brevet de 1916 , déjà cité, l'objet de très nombreuses recherches. Ces travaux portent soit sur des essais d'amélioration de rendement par addition d'agents chlorurants tels que le chlorure de sulfuryle, le pentachlorure de phosphore, le chlorure de sodium (17), soit sur des études physicochimiques de vitesse de réaction, soit enfin sur la préparation de dérivés nouveaux (13).

Il faut noter les travaux de LUSTIG et KATSCHER (18) et de MARQUES (19), qui ont fait agir la chlorhydrine sulfurique sur des amines non acylées. Ils ont obtenu des mono-et des polysulfochlorures sans que la fonction amine soit touchée.

Nous avons trouvé dans notre travail un cas semblable : l'amino-6 tétralinesulfochlorure-8 obtenu par action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acide acétylamino-6 tétralinesulfonique-8.

Isomérie

Dans tous les exemples cités par la littérature, le groupement $-SO_2Cl$ se fixe exactement selon les lois de la sulfonation. Ainsi le groupement nitro oriente la réaction en méta, le groupement acétylamino en para. Ceci en série benzénique (20).

En série naphtalénique on peut obtenir un mélange d'isomères. Ainsi l'acétylamino-1 naphtalène ne fournit que l'acétylamino-1 naphtalène sulfochlorure-4, mais l'acétylamino-2 naphtalène fournit le mélange des acétylaminonaphtalènesulfochlorures 2-1, 2-5, et 2-8 (11).

Nous montrerons que la présence d'un groupement méthyle n'a pas d'influence sur l'orientation de la réaction dans le cas de l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène (dont le comportement est comparable à celui du dérivé

acétyle de l'orthotoluidine.

Nous montrerons aussi que, même lorsque l'on ne peut comparer la chlorosulfonylation à une sulfonation déjà décrite, les règles générales de substitution sont le plus souvent valables.

Quelles que soient les positions occupées par les groupements SO_2Cl jamais ces positions ne sont en désaccord avec les règles de sulfonation.

Nous avons de plus remarqué que la possibilité d'obtention de disulfochlorures augmentait avec les produits à haut poids moléculaire ou à plusieurs cycles condensés.

Ceci est aussi le cas pour les composés hétérocycliques tel que l'acétylamino-thiophène (21).

II Méthodes indirectes. Identification des produits obtenus

Après purification du produit brut et obtention d'un ou plusieurs sulfochlorures purs et séparés, le problème consiste à trouver la position occupée par le groupement SO_2Cl sur le noyau. Certaines positions peuvent immédiatement être écartées par une étude théorique de la sulfonation ou des substitutions dans le cas considéré.

Ainsi il était extrêmement peu probable d'obtenir à partir du acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène, l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalènesulfochlorure-3.

Les isomères restant théoriquement probables, sont alors préparés par voies indirectes et comparés au produit de chlorosulfonylation. Lorsqu'il n'est pas possible de trouver une méthode indirecte où la position du groupement SO_2Cl soit déterminée sans ambigüité, on peut travailler sur un dérivé caractéristique tel qu'un sulfonamide. Enfin, on peut transformer par voie chimique le sulfochlorure en un produit décrit. Ainsi l'acétylamino-8 naphtalènesulfochlorure-5 a été identifié par M^{lle} BOURGAU (11), par saponification en milieu alcalin. Le sel de sodium de l'acide aminosulfonique formé (acide DAHL 111) a été caractérisé par son sel de benzoylguanidinium selon la méthode mise au

point par MM. PERROT et BARGHON (22).

Dans les séries que nous avons étudiées, aucun dérivé d'acide sulfonique permettant une identification n'était décrit. Ainsi l'acide acétylamino-méthyl-2 naphtalènesulfonique-4 est décrit,mais l'auteur ne donne ni preuve de sa structure, ni dérivé permettant une identification rapide (23).

Parmi les méthodes que nous pouvions employer pour synthétiser d'une autre manière les sulfochlorures obtenuspar chlorosulfonylation directe il faut citer ;

a) Méthode de G. SCHROETER (6)

Ce procédé mis au point en 1906 consiste à triturer un sulfonate de sodium par le pentachlorure de phosphore. Les réactions suivantes peuvent avoir lieu:

$$RSO_3Na + PCl_5 \longrightarrow RSO_2Cl + POCl_3 + NaCl$$

$$_2RSO_3Na + POCl_3 \longrightarrow {}_2RSO_2Cl + NaPO_3 + NaCl$$

$$_3RSO_3Na + PCl_5 \longrightarrow {}_3RSO_2Cl + NaPO_3 + NaCl$$

La masse semi-liquide obtenue est chauffée plus ou moins longtemps, à des températures variant selon les produits à transformer. L'excès de pentachlorure ou d'oxychlorure de phosphore est hydrolysé par de la glace pilée. Le sulfochlorure est extrait par un solvant inerte ou simplement filtré. On se heurte alors aux difficultés déjà citées quant à la purification du sulfochlorure. Cette méthode a permis de préparer la majeure partie des sulfochlorures actuellement décrits (24). D'autres agents chlorurants ont été préconisés pour transformer les sulfonates alcalins en sulfochlorures : phosgène (25), chlorure de thionyle (26), phénylchloroforme (27).

Lorsque nous avons eu à notre disposition un sulfonate de sodium de structure bien établie, c'est la méthode de Schroeter que nous avons employée pour passer au sulfochlorure.

b) Méthode de WALKER (28)

L'auteur utilise comme chlorure d'acide l'acide chlorosulfonique qu'il fait réagir sur un sulfonate alcalin

$$R\text{-}SO_3Na + HSO_3Cl \longrightarrow RSO_2Cl + NaHSO_4$$

Il faut opérer avec un excès de chlorhydrine sans dépasser une limite qui fournirait un disulfochlorure. L'avantage de cette méthode est d'opérer en milieu homogène, donc d'avoir des rendements supérieurs à ceux de la méthode de Schroeter. Pour des raisons exposées plus haut, nous n'avons utilisé cette méthode que pour des quantités importantes d'acide sulfonique à traiter (cas de l'acétylamino-6 tétralinesulfonate-8 de sodium).

c) Méthode de MEERWEIN (29)

Cette méthode est une variante de la synthèse de Sandmeyer. Elle consiste à diazoter une amine et à traiter le sel de diazonium obtenu, par une solution d'acide acétique saturé de dioxyde de soufre en présence de chlorure cuivrique.

$$(R\text{-}N{\equiv}N)\ Cl + SO_2 \longrightarrow RSO_2Cl + N_2\uparrow$$

Cette réaction a fait l'objet depuis sa publication en 1957 de nombreuses recherches surtout quant à son mécanisme réactionnel (30).

Nous avons préparé de très nombreux sulfochlorures dans la série de la tétraline par cette voie d'accès. Nos amines de départ n'étant pas décrites, ou leur diazotation non citée, nous avons dû dans chaque cas déterminer les conditions de diazotation (durée, température, méthode). La diazotation effectuée, il nous a été nécessaire de déterminer les conditions de décomposition du sel de diazonium : température, durée, concentration , afin d'éviter la formation de phénols ou de dérivés chlorés lors de réactions secondaires.

L'avantage de la méthode de Meerwein est de pouvoir théoriquement préparer un sulfochlorure à partir de

toutes amines diversement substituées. En réalité les difficultés de diazotation, ou de décomposition du sel de diazonium, la rendent difficilement applicable pour de très faibles quantités d'amine, surtout si ces dernières portent des substituants de première espèce. Ainsi, nous n'avons pas réussi à l'appliquer à l'acétylamino-5 amino-8 tétraline.

d) Nous citerons pour mémoire les méthodes de préparation de sulfochlorures faisant appel à des agents chlorurants tels que : chlorure de sulfuryle (31), soufre et chlore (32), ou à des réactions d'oxydation de disulfures (33), thiophénols (34), isothiourée (35), acides sulfiniques (36), isothiocyanates (37).

III) Propriétés chimiques des sulfochlorures

1 - Obtention de sulfonamides

Par action de l'ammoniaque sur les sulfochlorures on obtient des sulfonamides (38). Cette propriété due à la mobilité de l'atome de chlore a été mise à profit pour préparer, à partir de nos sulfochlorures parfois peu stables et fondant mal, des composés stables, bien cristallisés, à points de fusion nets.

Par analogie nous avons préparé des sulfonamides N-substitués en faisant agir sur les sulfochlorures, des amines aromatiques primaires (anilines, chloranilines, toluidines). La réaction des sulfochlorures avec l'ammoniaque est assez vive, mais doit être complétée par un chauffage au bain-marie. On peut opérer en milieu alcoolique, acétonique, chloroformique ou benzénique. Dans ces deux derniers cas il faut agiter le milieu hétérogène (39).

Les sulfonamides (que nous avons préparés par ces méthodes) sont en général des produits qui se cristallisent facilement dans l'alcool dilué. Dans certains cas cependant, nous avons obtenu des gommes non cristallisables ou des laits infiltrables (série des dinaphtylamines symétriques).

Dans le cas de l'acétylamino-5 tétralinesulfona-

mide-8, la très faible solubilité du produit n'a pas permis de le cristalliser correctement.

Les sulfonamides N-substitués posent dans leur préparation le problème de l'élimination de l'acide chlorhydrique formé. Ce problème a été résolu par l'emploi d'un agent alcalin tel que la potasse(40) ou le carbonate de sodium (41), l'emploi de la pyridine ou d'un excès d'amine comme solvant.

Pour parfaire l'homogénéité du milieu, nous avons en accord avec différents auteurs, utilisé un solvant complémentaire : chloroforme, éther, benzène (39).

Deux molécules d'amine sont introduites dans la solution éthérée du sulfochlorure. La solution débarrassée par filtration du chlorhydrate qui se forme généralement, est chauffée une heure au bain-marie. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès d'amine. On filtre le précipité. On le lave à l'eau acidulée puis à l'eau. Le produit est cristallisé, après séchage, dans l'alcool dilué.

Dans quelques cas, bien qu'ayant obtenu un produit brut cristallin, nous n'avons pu, à partir de la solution alcoolique de cristallisation, réobtenir un produit cristallisé. En particulier l'addition d'eau fournissait un lait infiltrable ne cristallisant pas, même après un long séjour au froid. Ce fut le cas des sulfonamides N-substitués dérivés de l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalènesulfochlorure-4.

Les sulfonamides sont des produits stables. Une excellente bibliographie au sujet des réarrangements et des coupures de ces produits a été publiée (42).

En particulier les sulfonamides nitrés peuvent être réduits en aminosulfonamides (43), les acétylaminosulfonamides peuvent être désacétylés, les aminosulfonamides peuvent dans certaines conditions être diazotés. Lors de notre travail expérimental, nous avons ainsi

réduit de très nombreux sulfonamides nitrés dans la série de la tétraline par hydrogénation catalytique et désacétylé les acétylaminotétralinesulfonamides en aminotétralinesulfonamides par l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique (42).

Inversement par action sur l'anhydride acétique à froid (ou par très léger chauffage) des aminoarènesulfonamides, nous avons obtenu les acétylaminoarènesulfonamides correspondants.

2 - Obtention de Sulfofluorures

Il est bien connu que par action d'un fluorure métallique en solution aqueuse concentrée sur un sulfochlorure, on obtient le sulfofluorure correspondant. Les fluorures métalliques utilisés sont : le fluorure de potassium (44), de zinc (45), l'hydrogénodifluorure de potassium (46). C'est ce dernier que nous avons utilisé.

Le sulfofluorure est mis en suspension dans une solution à 20-25 % d'hydrogénodifluorure de potassium. On fait bouillir la solution une heure (certains auteurs (47) opèrent avec un sulfochlorure en solution dans le xylène). Après refroidissement, on filtre le précipité. Le produit brut est alors lavé à fond, et cristallisé dans l'alcool dilué. Très souvent, nous avons effectué un dosage potentiométrique de chlorure sur les eaux-mères pour vérifier que tout le sulfochlorure avait réagi. Facilement hydrolysables par les agents alcalins, moins par les acides, les sulfofluorures sont remarquablement plus stables que les sulfochlorures dont ils dérivent. Leur réactivité à l'égard des amines et de l'ammoniac est très faible ainsi que le signale STEINKOPF (48). Même par chauffage prolongé nous n'avons pu obtenir le sulfonamide correspondant au nitro-8 tétralinesulfofluorure-6.

Nous n'avons pas jugé utile dans cette introduction de citer toutes les antériorités figurant déjà dans la thèse de M^{lle} BOURGAU.

Signalons enfin que nous avons toujours utilisé de la chlorhydrine fraîchement distillée Eb = 150-152°, conservée en flacons teintés et pleins.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE DEUXIEME

SERIE DES ACETYLDINAPHTYLAMINES SYMETRIQUES

Nous avons préparé les N-acétyl di α -naphtylamines et les N-acétyl di β -naphtylamines. Nous avons mis au point quelques préparations différant, au moins dans leurs détails, de celles indiquées par la littérature.

Par action de la chlorhydrine sulfurique nous avons obtenu un mélange d'isomères dont la composition est celle de disulfochlorures. Nous n'avons pas réussi à séparer ces isomères, ni par cristallisation fractionnée, ni par chromatographie sur colonne.

- PARTIE THEORIQUE -

1 Préparation des dinaphtylamines :

De nombreuses préparations sont citées dans la littérature mais peu sont récentes. Il s'agit en général de l'une des réactions (49) (50) (51) (52):

(1) $C_{10}H_7\text{-}NH_2 + HO\text{-}C_{10}H_7 \longrightarrow (C_{10}H_7)_2NH + H_2O$

(2) $C_{10}H_7\text{-}NH_2 + HClH_2N\text{-}C_{10}H_7 \longrightarrow (C_{10}H_7)_2NH + NH_4Cl$

(3) $2C_{10}H_7\text{-}NH_2 \longrightarrow (C_{10}H_7)_2NH + NH_3$

La première de ces réactions peut avoir lieu en présence de chlorure de calcium (49), de chlorure de zinc fondu ou d'acide paratoluène sulfonique. La troisième se fait en présence d'iode (51). Etant donné qu'il s'agit de préparer un produit de départ, aucune de ces méthodes

n'est pleinement satisfaisante. En effet, il faut opérer en tube scellé, ce qui limite la quantité de réactif, surtout dans le cas de formation d'ammoniac (réaction 3) sous peine de faire exploser les tubes. Nous avons opéré au four électrique à enroulement entre 250 et 300°. D'autre part, les cristallisations sont inefficaces pour obtenir une di α-naphtylamine pure. Il faut recourir à la distillation sous pression réduite, délicate par suite du très haut point d'ébullition de l'amine (Eb_1 = 255-260°). Enfin les pertes dues aux extractions acides, puis alcalines, sont assez importantes.

Nous avons obtenu la di α-naphtylamine avec un rendement de 75 % en traitant à 200-230° un mélange d'α-naphtol et d'α-naphtylamine en présence d'acide paratoluène sulfonique. On opère dans un simple ballon chauffé au bain de sable.

La di β-naphtylamine a été préparée avec un rendement de 86 % par la même méthode. A cause de la toxicité de la β-naphtylamine nous avons préféré faire agir en tube scellé à 290° la β-naphtylamine sur son chlorydrate. Le rendement est de 90 % mais on ne prépare que 8 à 10g. d'amine par opération. De même dans les conditions où nous avons opéré, la condensation de 2 molécules d'amine en présence d'iode, fournit l'amine secondaire avec un rendement de 95 à 98 % mais par 3 à 4g. à la fois.

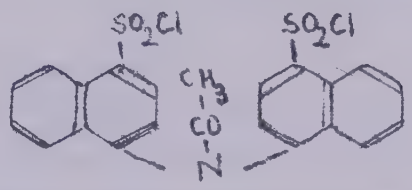
2) Préparation des acétyldinaphtylamines :

Nous avons signalé les difficultés que présente la cristallisation de la di α-naphtylamine. Ces difficultés vont se reproduire pour le dérivé acétylé de la di β-naphtylamine. Un lavage à fond du produit d'acétylation lui permet de cristalliser.

3) Action de la chlorhydrine sulfurique :

La sulfonation, ainsi que la chlorosulfonyla-

tion de ces amines secondaires acylées ne sont pas décrites. Notre but était de préparer selon la méthode de STEWART (8) un sulfochlorure qui dans le cas de l'acétyl di α -naphtylamine devait théoriquement être le dérivé 1-4.



et dans le cas de l'acétyl di β -naphtylamine, un mélange de dérivés 2-1, 2-5, 2-8. Ceci en nous référant aux travaux de GOLDIREV (α naphtylamine) (53) et M. PERROT et M^lle BOURGAU (β naphtylamine) (11).

Mais en faisant réagir la chlorhydrine sulfurique sur ces amines acylées nous avons obtenu un mélange d'isomères dont la composition était celle d'un disulfochlorure. Ce produit très instable se décomposait rapidement, même en tube scellé. La séparation des isomères (au moins au nombre de 6 dans le cas de l'acètyl di α -naphtylamine) n'a pu être réalisée.

Les travaux déjà effectués sur les amines secondaires acylées ne signalent pas la présence de disulfochlorures dans les produits de réaction. Il faut noter cependant que les auteurs obtiennent toujours des rendements bruts satisfaisants (55 à 75 %) alors que les rendements en produit cristallisé sont rarement supérieurs à 10 %. En particulier M^lle BOURGAU n'isole, en opérant à 60°, que 6g de sulfochlorure en partant de 46g d'acétyldiphénylamine. A 40°, 50°, 80°, l'auteur n'obtient pas de sulfochlorure.

Ayant obtenu un produit brut répondant à la composition d'un disulfochlorure, avec d'autres amines à plusieurs noyaux nous avons fait les mêmes constations.

La méthode que nous avons employée est celle décrite dans notre partie théorique d'introduction. L'acétyldinaphtylamine est introduite sous agitation dans la chlorhydrine sulfurique maintenue au dessous de 10°. Après

chauffage, on verse la masse fluide sur de la glace. On filtre, lave et sèche le précipité obtenu. On l'extrait au chloroforme. Le solvant est lavé, séché, évaporé sous vide. On verse alors le résidu dans une grande quantité de ligroïne. On obtient un produit pulvérulent qui se prend parfois en gomme si la proportion de chloroforme est trop grande. Ce produit pulvérulent est un mélange fondant mal. Nous décrirons nos essais de cristallisation et de séparation par chromatographie sur colonne.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

-:-:-:-:-:-:-:-:-

1 Préparation de la di α-naphtylamine

a)

α-naphtylamine 5g - α-naphtol 5g - $CaCl_2$ 10g - Tube scellé; 9 heures à 290°

On obtient une cire qui est lavée par HCl 2N bouillant, puis NaOH bouillante, extraite à l'éther. Par évaporation du solvant rien ne cristallise.

b)

α $C_{10}H_7-NH_2$ 10g - $\alpha C_{10}H_7-NH_2$ HCl 10g
Tube scellé; 1 heure à 230°.

La cire obtenue, lavée à l'acide chlorhydrique puis à l'eau, ne cristallise pas. On l'extrait à l'éther. La solution éthérée fournit par évaporation après séchage avec $CaCl_2$, une cire. Un essai de cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther n'aboutit pas mieux.

Les huiles obtenues sont distillées dans le vide dans un appareil tout en verre. Elles fournissent un liquide ambré, extrêmement visqueux.

Eb_1 = 255-260° (Litt.. Eb_{15} = 310°)
Obtenu 15g R = 50 %

Par simple contact avec l'alcool il y a cristallisation F = 113-115° ; Litt : F = 115°.

Dosage d'azote :

subst: 0,0970g - H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,60 cm^3, soit 5,19%

calculé pour $C_{20}H_{15}N$ (M = 269) 5,20%

c)

α-naphtol 14,4g α-naphtylamine 16g

acide paratoluène sulfonique 0,1g

Ballon de 250 cm^3 - 1 heure à 190°, 3 heures à 210°, 1 heure à 235° au bain de sable. Après distillation sous vide, on obtient une cire couleur de miel qui, cristallisée dans l'alcool, fond à 113-115°. Obtenu 22g . R = 75 %

Dosage d'azote :

subst: 0,1956g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 7,15 cm3, soit 5,11%

calculé pour $C_{20}H_{15}N$ (M = 269) 5,20%

La même opération effectuée en tube scellé redonne les produits de départ sans doute parce que le contact est moins bon entre les réactifs.

d)

-naphtylamine 2g 0,05 iode.

Tube scellé, 8 heures à 200° - sur 5 expériences, trois tubes ont explosé . Les huiles obtenues après lavage par HCl 2N sont extraites à l'éther. Le solvant est évaporé et l'huile distillée.

Après cristallisation dans l'alcool. F = 113-114° . R = 95%.

Conclusion :

Nous voyons que la méthode c) est la plus

rentable et constatons que nous n'avons jamais pu obtenir l'amine sans la distiller.

II Préparation de la di β -naphtylamine

a)

β-naphtol 5g α-naphtylamine 5g $-CaCl_2$ 10g
Tube scellé - 14 heures à 290°. Le canon obtenu après refroidissement est pulvérisé, lavé à l'eau, à l'acide chlorhydrique 2N, puis à la soude. Le produit restant est séché et cristallisé dans le benzène.

5g obtenus F = 172° (paillettes) Litt : F = 172°

b)

β-naphtylamine 5g chlorhydrate de β-naphtylamine 5g
Tube scellé - 12 heures à 290°. Après lavage à l'eau, et cristallisation dans l'acétone on obtient des paillettes.

8g F= 170-172° R = 90 %

c) La β-naphtylamine a été chauffée en tube scellé à 200-210° durant 12 heures en présence de 0,5 % d'iode. La dinaphtylamine correspondante a été isolée avec un rendement de 95 %. En opérant sur 5g d'amine primaire, les tubes explosent une fois sur deux. Il faut noter à ce sujet que l'on est limité non pas par la dimension des tubes mais par celle du four. En effet, si le tube sort du four, l'amine se rassemble dans la artie froide et ne réagit plus.

d)

β-naphtol 45g β-naphtylamine 5g acide paratoluènesulfonique 1,5g
Après cristallisation dans l'alcool du produit

obtenu, après chauffage 5 heures à 210°, 1 heure à 250°, au bain de sable, on obtient 80g de substance.

F = 170-172° . R = 86 %

Dosage d'azote :

subst. 0,1001g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,68 cm^3, soit 5,14 %

calculé pour $C_{20}H_{15}N$ (M = 269) 5,20 %

Conclusion

Par suite de la toxicité de la β-naphtylamine, nous avons préféré employer la méthode b). Après pulvérisation du canon, extraction à l'eau bouillante du chlorhydrate n'ayant pas réagi (s'il y a lieu) on cristallise dans l'acétone ou l'alcool. On obtient de jolis feuillets à peine jaunes.

Dosage d'azote :

subst. : 0,0756g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,75 cm^3, soit 5,09 %

calculé pour $C_{20}H_{15}N$ (M = 269) 5,20 %

III Acétyl di α-naphtylamine.

Un poids égal d'amine et de chlorure d'acétyle sont chauffés une heure au bain-marie à reflux. Après avoir versé sur de la glace pilée on refait bouillir à reflux 30 minutes. On décante et on rajoute de l'eau. Après trois extractions aqueuses de l'acide acétique on laisse au froid. On filtre le précipité, on lave à fond et on cristallise de chaud à froid dans l'alcool.

R = 75 % .

On obtient des poudres légèrement verdâtres F = 217-219° devenant violettes à la lumière. Litt. F = 217°

Dosage d'azote

subst. : 0,1470g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,80 cm^3, soit 4,57 %

calculé pour $C_{22}H_{17}NO$ (M = 311) 4,50 %

Remarque

Si l'élimination de l'acide acétique n'est pas poussée à fond, il se forme en plus du produit cristallisé une huile qui met plusieurs mois à se prendre en masse. Par cristallisation, cette masse fournit des aiguilles incolores, F = 217° sans dépression de point de fusion avec l'acétyl-di α -naphtylamine.

IV Acétyl-di β -naphtylamine

Nous avons utilisé une mole CH_3COCl pour une mol d'amine. Après avoir chauffé le mélange, une heure à reflux, on le verse sur de la glace pilée, on porte à l'ébullition 20 minutes et on décante. L'huile formée est extraite à l'éther, lavée à la soude diluée, puis à l'eau. On sèche enfin la solution avec $CaCl_2$. On évapore à sec et on cristallise le résidu dans l'alcool.

Paillettes incolores F = 112-113° ; R = 60 %
Litt. F = 114-115°.

Dosage d'azote

subst : 0,1510g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,92 cm3 soit 4,56 %
calculé pour $C_{22}H_{17}NO$ (M = 311) 4,50 %

Il faut, pour éviter l'obtention de cires, que le produit brut soit entièrement débarrassé par lavage à l'eau de tout produit acide (HCl, CH_3COOH).

V Action de la chlorhydrine sulfurique

a) Cas de l'acétyl di β -naphtylamine

Nous avons fait agir la chlorhydrine sulfurique sur l'amine acylée à 0°, à 20°, à 45°, à 75-80°. Dans tous les cas nous avons obtenu un disulfochlorure. Le rendement

Opération à C°

13,5g d'amine (1/20 mole) 58g HSO_3Cl (1/2 mole)

On effectue l'addition de l'amine en trois heures sous agitation et refroidissement. La température ne s'élève pasau-dessus de 0°. Après repos d'une nuit, on verse sur de la glace pilée. Un précipité jaune, granuleux apparaît. On le filtre, on le lave, on le sèche à l'air. Obtenu 30g.

Dosage des absorbeurs

0,016 mole HCl

calculé : 0,05 mole pour un monosulfochlorure

Le produit brut est extrait par 250cm^3 de benzène. On sèche la solution benzénique avec $CaCl_2$. On évapore à 25cm^3 sous vide. Par insolubilisation par 100cm^3 de ligroïne on obtient un précipité jaune.

F = 80°-120°.

Dosage de chlore

subst. : 0,0708g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 6,0 cm^3, soit 12,03%

calculé pour $C_{22}H_{16}ClNO_3S$ (M = 409) 8,65%

Ce produit repris par $CHCl_3$ et insolubilisé dans la ligroïne fond à 85-130°

Dosage de chlore

subst : 0,0560g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 4,65cm^3, soit 11,80%

calculé pour $C_{22}H_{16}ClNO_3S$ (M = 409,5) 8,65%

Par action de l'ammoniaque, nous n'avons pu obtenir de sulfonamides. Les amines aromatiques, bien que produisant un échauffement en présence du produit F = 85-130° ne livrent aucun produit cristallisé.

Opération à 20-30°

Amine 13,5g ; HSO_3Cl 50g

L'amine est additionnée en 2 heures entre 0 et 10°. Puis on agite encore 2 heures à 20° et 2 heures à 30°. On verse sur de la glace pilée et on obtient 70g de produit brut après filtration, lavage, essorage. Ce produit est dissous dans 350 cm^3 de benzène froid. Après décantation de la couche aqueuse, on sèche le benzène avec $CaCl_2$, on évapore le solvant sous vide jusqu'à 50 cm^3. On verse alors dans 150 cm^3 de ligroïne et on filtre le précipité jaune-serin obtenu.

F = 95-185° avec 2 zônes assez nettes de fusion vers 100° et vers 185°. Par extraction au Kumagawa on obtient un produit qui fond à 120-125°, se reprend en masse et se décompose à 190-192°.

Dosage

Chlore : subst.: 0,0085g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 6,3 cm^3, soit 14;09 %

Azote : subst.: 0,0848g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 1,41cm^3, soit 2;32 %

Calculé pour $C_{22}H_{16}ClNO_3S$ (M = 409,5) N% 3,42 Cl% 8,65

Calculé pour $C_{22}H_{15}Cl_2NO_5S_2$ (M = 508) 2,76 13,90

Nous n'avons pu obtenir de sulfonamide par action de l'ammoniaque, tant sur le produit brut que sur le produit cristallisé.

Opération à 45°

31g d'amine (1/10 mole)

120g de chlorhydrine (1 mole).

On refroidit par un mélange de glace et de sel. Après addition de l'amine, on chauffe 3 heures au bain d'huile à 40-45°. On verse le mélange sur de la glace pilée. Le produit obtenu est filtré, lavé, essoré, séché sous vide en présence de P_4O_{10}.

Dosage des absorbeurs :

0,22 mole HCl

calculé : 0,1 mole pour un monosulfochlorure

Dosage de chlore

0,5940g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 16,1 cm^3 soit 4,05 %

Ce dosage montre que pour 150g de produit brut il y a 6,08g de chlore. Or, nous avons engagé une décimole d'amine, il se forme donc un disulfochlorure avec un rendement de $\frac{6,08}{7,11} = 85\%$.

Ceci est plausible car les quantités théoriques en monosulfochlorure et en disulfochlorure sont respectivement de 41 et 51g. En se basant sur ces quantités, il s'est fixé au maximum :

$\frac{150}{50}$ g x 4,53 = 12,15 % de chlore .

or Cl% = 8,65 pour un monosulfochlorure

Cl% = 13,90 pour un disulfochlorure et

$R = \frac{12,15}{13,90} = 87\ \%$

La solution chloroformique du produit brut, lavée et séchée après décantation de l'eau, est évaporée sous vide. Une pâte jaunâtre est insolubilisée par la ligroïne, elle est infiltrable si la proportion ligroïne-chloroforme n'est pas au moins de 10 à 1.

Obtenu 8g, F = 100-190° .

Dosages

Chlore : subst. : 0,1093g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 10,8 cm^3, soit 14,20 %

Azote : subst. : 0,1374g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,38 cm^3, soit 2,43 %

Calculé pour			
M = 403,5	N% 3,42	Cl% 8,65	
M = 508	2,76	13,90	

Par action de l'ammoniaque, on obtient une gomme soluble à chaud dans l'alcool, ne cristallisant pas à froid. Si on insolubilise par de l'eau, on obtient un lait infiltrable. En évaporant à sec, on aboutit à un produit qui

fond très mal 195-205° et dont le dosage correspond à un disulfonamide.

Dosage d'azote

subst.: 0,1605g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 9,7 cm^3, soit 8,46 %

calculé pour $C_{22}H_{18}N_2O_3S$(M = 390) 7,17 %

$C_{22}H_{19}N_3O_5S$(M = 469) 8,91 %

Nous n'avons pu obtenir de sulfonamides N-substitués par action d'amines aromatiques sur le disulfochlorure.

Opération à 75-80°

Nous avons opéré avec 15g de chlorhydrine. On ajoute 10g d'amine entre -5 et 10°. Puis on chauffe le milieu réactionnel 3 heures entre 75 et 80°. On verse sur de la glace pilée. La gomme formée est extraite au chloroforme. La solution est lavée, séchée et évaporée aux trois-quarts. On insolubilise alors 15 cm^3 de solution chloroformique par 150 cm^3 de ligroïne pour obtenir un produit jaune serin.

Dosages

Azote : subst.: 0,1028, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 1,85 cm^3, soit 2,51 %

Chlore: subst.: 0,1024, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 19,9 cm^3, soit 13,96 %

Calculé pour M = 409 N% 3,42 Cl% 8,65

M = 508 2,76 13,90

Une partie de la gomme ne s'était pas extraite au chloroforme. On la traite dans les conditions habituelles par NH_4OH. On obtient un produit brut marron-sombre contenant 7,43 % d'azote. Ce présumé sulfonamide dissous dans l'alcool à chaud puis insolubilisé par l'eau, est filtré après évaporation de moitié. On obtient un produit blanc-rose, fondant mal et renfermant 7,91 % d'azote; F = 195-215 %

calculé pour M = 390 N% 7,17

M = 469 8,91

Il s'agit donc d'un produit dont la composition est intermédiaire de celles des mono-et des disulfonami-

Conclusion

De l'action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétyl di β-naphtylamine aux différentes températures on peut tirer les conclusions suivantes :

On obtient un mélange de disulfochlorure présentant un intervalle de fusion assez long 88-195° mais avec deux zones assez nettes 98-110° et 190-195°. Les dosages d'azote et de chlore s'accordent sur des pourcentages correspondant à ceux des disulfochlorures. Ces produits sont très peu solubles dans le benzène, l'heptane, l'éther de pétrole. Ils sont très solubles dans CS_2, CH_3-COCH_3, $CHCL_3$.

La faible solubilité du produit dans le benzène a empêché la réussite des cryoscopies tentées.

Par action de l'ammoniaque ou d'amines aromatiques, il y a échauffement très net avec formation de cires sauf dans le cas du sulfonamide. Cependant ce dernier produit fond mal et possède une composition proche du disulfonamide.

Nombre d'isomères

Il peut se former théoriquement plus de quarante disulfochlorures. Cependant, en se basant sur l'étude de la chlorosulfonylation de l'acétyl β naphtylamine on peut réduire ce nombre à 11. De plus si on considère qu'un noyau ne peut être touché qu'une fois, seulement six possibilités sont offertes.

Par chromatographie sur alumine, nous avons obtenu 6 zônes très nettes. Nous opérions avec une colonne de 30 cm

solvant: 300 cm^3 C_6H_6 - 2 cm^3 d'éther,

substance: 500 mg,

éluant: 100 cm^3 C_6H_6 - 3 cm^3 éther.

	Coloration en U.V.
jaune foncé	terre de sienne
jaune clair	jaune clair
blanc rose	bleu
blanc	gris
blanc	bleu ciel
blanc rose	gris bleu

Il nous a été impossible (ce qui était prévisible) de désorber les sulfochlorures de l'amine. En effet seul l'acide acétique bouillant permet d'extraire les sulfochlorures. Il extrait en outre de l'acétate d'aluminium.

Nous avons alors effectué un essai de chromatographie sur colonne de silice contenant 10 % de cellite.

Poids de substance : 1250g,
Solvant : $CHCl_3$ 30 cm^3 Benzène 50 cm^3,
Eluant : benzène.

On recueille plusieurs fractions qui évaporées à sec fondent mal. Cependant, la fraction contenant le produit le moins absorbé sur la silice, évaporé à sec, livre un produit qui fond à 108-110° mais se reprend immédiatement en masse pour se décomposer à 180°. Cristallisé dans l'acétate d'éthyle il fond à 182-188° (135mg).

b) Cas de l'acétyl di α-naphtylamine

Nous nous sommes heurté à la même difficulté que dans le cas de l'acétyl di β-naphtylamine. En effet, trois réactions effectuées à 45°, 60°, 80° nous ont fourni des produits fondant mal et que nous avons réussi à cristalliser à point de fusion constant.

Nous avons fait agir 8-10 fois la quantité théorique de chlorhydrine sur l'amine acylée, comme dans les exemples précédents.

	45°	60°	70-80°
Amine engagée (mole)	0,25	0,050	0,025
HSO_3Cl (mole)	0,2	0,25	0,2
HCl dégagé (mole)	0,025	0,049	0,033
Produit brut	-	110g	25g
(N%	4,1	4,7	3,4
(Cl%	5,9	5,7	4,5
$\frac{\text{b. At Cl}}{\text{nb. At N}}$	1,80	2,10	1,91

Le produit semblant sec, nous l'avons extrait par du chloroforme. Une couche aqueuse pouvant atteindre la moitié du poids du produit brut se rassemble et est décantée. La solution chloroformique, lavée, séchée, évaporée sous vide fournit un liquide sirupeux qui ne cristallise pas. Par insolubilisation dans la ligroïne, on obtient une gomme marron sombre, collante. Dans l'opération à 60° nous avons isolé par cette méthode un produit cristallin jaune, très peu soluble dans le benzène, extrêmement soluble dans $CHCl_3$, $CH_3-CO-CH_3$, que nous n'avons pas réussi à cristalliser.

Il fond mal (120-189°) et se décompose facilement. Par action de l'ammoniaque sur ce produit ou sur les gommes obtenues nous n'avons pas réussi malgré de nombreux essais à isoler un sulfonamide.

Analyse du produit F = 120-189°

Chlore : subst.: 0,1512g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 13,09 cm^3, soit 12,30 %

Azote ; subst.: 0,0934g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 1,92 cm^3, soit 2,89 %

Soufre : subst.: 0,2140g, $BaSO_4$ 0,1657g, soit 10,63 %

calculé pour $C_{22}H_{16}ClNO_3S$ (M = 409) Cl% 8,65 N% 1,42 S% 7,82

$C_{22}H_{15}Cl_2NO_5S_2$ (M = 508) 13,90 2,76 12,59

Nous n'avons pas poussé plus avant nos recherches dans cette série car nous n'avions pas de moyens pour prouver les structures des acétyldinaphtylaminedisulfochlorures obtenus.

-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE TROISIEME

SERIE DE L'ACETYLAMINO-1 METHYL-2 NAPHTALENE

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Partie théorique

Par action de l'acide sulfurique sur l'acétylamino-1, méthyl-2 naphtalène, Fierz David (23) prétend obtenir le dérivé sulfoné en position 4. Cependant l'auteur ne donne aucune preuve de la structure du composé obtenu. Aussi lorsque nous avons fait agir la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène, nous n'avons pu établir sa structure en appliquant la méthode de SCHROETER au sulfonate de FIERZ-DAVID. Nous avons eu recours à la méthode de MEERWEIN que nous avons citée dans notre partie théorique générale.

Produits intermédiaires

Le nitro-1 méthyl-2 naphtalène a été préparé selon LASSER (54) et selon VESELY (55). C'est la méthode de ce dernier qui nous a fourni les meilleurs rendements. Par réduction catalytique au nickel, selon ADAMS (56), nous avons obtenu l'amino-1 méthyl-2 naphtalène, que nous avons acétylé selon FIERZ-DAVID.

Par action de la chlorhydrine sulfurique sur ce dérivé acétylé nous n'avons obtenu qu'un seul produit en opérant à 60° ou à 80°. Ce produit que nous pensions être l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalènesulfochlorure-4, en nous basant sur des considérations théoriques et expérimentales (sulfonation de l'acétylamino-1 méthyl-2 benzène *, de l'acétylamino-1 naphtalène), s'est révélé être effectivement le dérivé chlorosulfoné en position 4.

Voici la suite des opérations réalisées (Fig.1) qui a prouvé la structure du produit de chlorosulfonylation :

* dérivé acétylé de l'orthotoluidine.

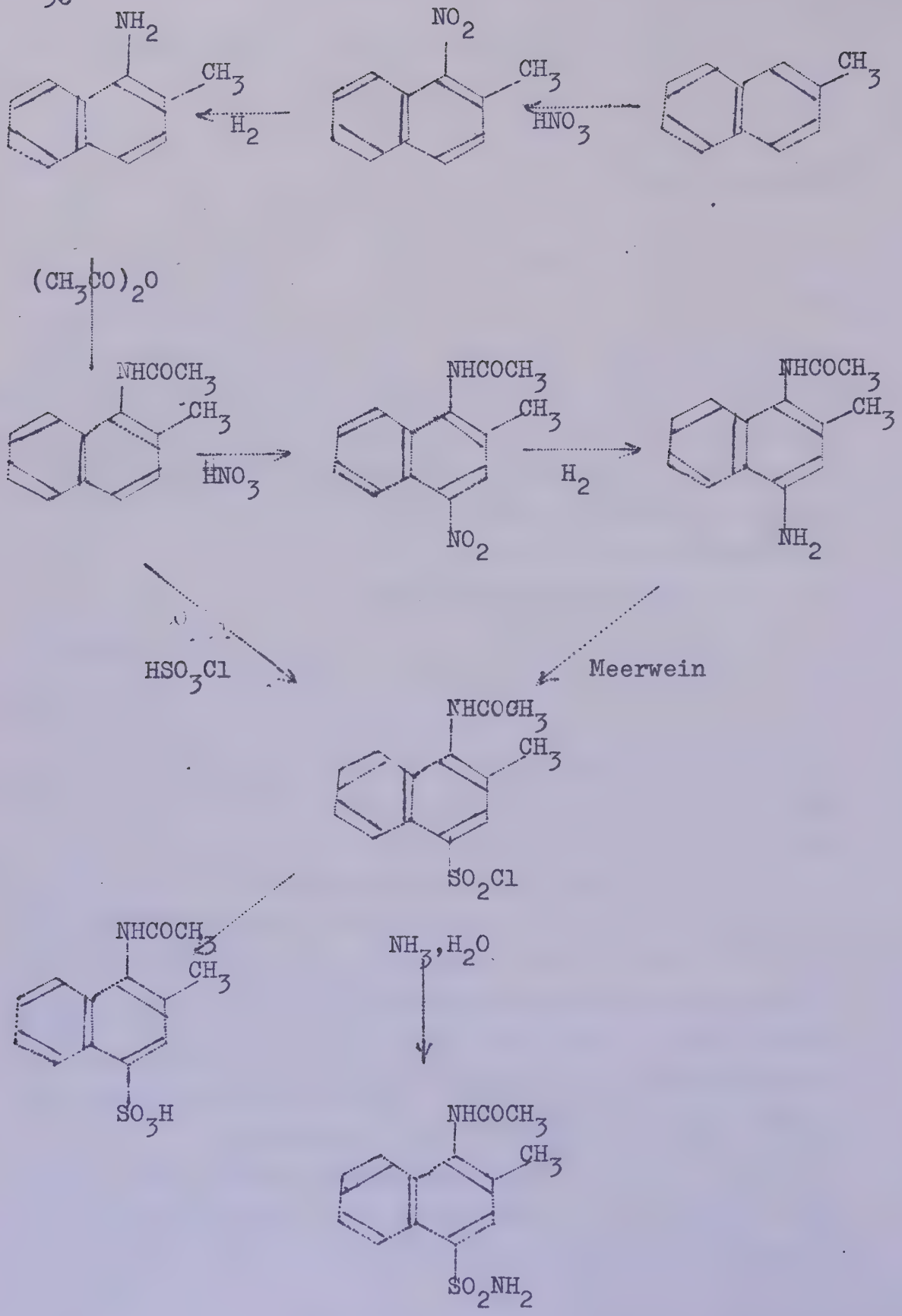

NH2
CH3
H2
NO2
CH3
HNO3
CH3
(CH3CO)2O
NHCOCH3
CH3
HNO3
NHCOCH3
CH3
NO2
H2
NHCOCH3
CH3
NH2
HSO3Cl
Meerwein
NHCOCH3
CH3
SO2Cl
NHCOCH3
CH3
SO3H
NH3,H2O
NHCOCH3
CH3
SO2NH2

Figure I

Le seul point délicat de cette suite d'opérations était la synthèse de MEERWEIN. La diazotation de l'amine devait être effectuée de façon à ne pas toucher le groupement $-NH-CO-CH_3$.

La littérature citait le cas de l'acétylparaphénylènediamine qui se laisse diazoter sur la fonction amine libre par addition d'une quantité calculée de nitrite. Nous avons donc opéré de cette manière (57).

D'autre part la technique de la décomposition du sel de diazonium a nécessité plusieurs essais, par suite de notre méconnaissance des durées et des températures de réactions.

Signalons pour terminer, que nous avons eu beaucoup de difficultés malgré de nombreux essais, pour isoler des sulfonamides N- substitués dans cette série du méthyl-2 naphtalène.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

-:-:-:-:-:-:-

I Nitration du méthyl-2 naphtalène.

L'hydrocarbure est nitré suivant la méthode de VESELY (55) qui donne de meilleurs rendements que celle de LASSER (54) qui utilise un acide nitrique de densité 1,36 (57 %).

50g de méthyl - 2 naphtalène fraîchement distillés (Eb = 245°; F = 35°) sont mis en suspension dans 90g d'acide acétique. On refroidit avec un mélange de glace et de sel et on ajoute sous agitation 29g d'acide nitrique d = 1,52 (99,6 %). La température ne doit pas dépasser 5°. On agite encore une heure à température ambiante puis 4 heures à 80°. Après une nuit de repos à la glacière, on filtre les aiguilles jaune-orangé obtenues. On lave avec un peu

d'alcool froid le précipité et on réserve le filtrat (A).

Produit brut 37g F = 78-81° R = 56 %

Une cristallisation dans deux parties d'alcool fournit 27g, F = 81° Rendement de cristallisation 73 %.

Littérature : R brut = 57 % (55); F = 81° (54) (55)

Quatre opérations analogues portant sur 250g d'hydrocarbure ont fourni 110g d'huile et 160g de nitro-1 méthyl-2 naphtalène -(Aiguilles jaune pâle).

R global 100 %

R en produit cherché : 55 %

L'huile obtenue par insolubilisation aqueuse du filtrat (A) est lavée par de l'alcool froid et distillée dans le vide :

(1) Eb_{2-3} = 135-137°, 55g

(2) Eb_{2-3} = 147-150°, 2g

(3) Eb_{2-3} = 150°, 5g

La première fraction laisse déposer des cristaux F = 80-81° (1g). Cette fraction est redistillée sous 1,5mm.

(a) $Eb_{1,5}$ = 100-130, 19g Huile jaune clair

(b) $Eb_{1,5}$ = 130-160, 38g Huile jaune clair

Les fractions (2) et (3) mélangées sont rectifiées.

(c) $Eb_{1,5}$ = 160-170, 4g Huile jaune-orangée

(d) $Eb_{1,5}$ = 170-180, 1,5g Huile orangée

(a) et (b) laissent déposer respectivement 2 et 3g de cristaux F = 80°. Les restes huileux seront traités ultérieurement.

II Réduction du nitro-1 méthyl-2 naphtalène

a) Selon LASSER (54) par Fe + CH_3COOH

Dans une solution chaude de 65g de dérivé nitré en suspension dans 840 cm^3 d'acide acétique à 50 %, on ajoute progressivement 72g de fer pulvérulent. On chauffe à reflux 4 heures. On acidifie par 150 cm^3 d'HCl concentré.

On entraîne à la vapeur d'eau le dérivé nitré résiduel. On repasse en milieu alcalin pour entraîner l'amine.

R = 36 % 11g de dérivé nitré ; 15g de chlorhydrate.

L'entraînement du dérivé nitré, de l'acide acétique puis de l'amine est très long.

b) Selon R. ADAMS (56) par hydrogénation catalytique.

L'auteur réduit 25g de dérivé nitré par l'hydrogène au sein de l'éthanol en présence de nickel Raney. Nous avons légèrement modifié cette méthode quant aux conditions de pression et de température. Nous avons opéré à 60° sous 20 atmosphères (au lieu de 1 atmosphère à 20°) dans le méthanol. L'opération dure 5 heures au lieu de 12.

R = 89 % Littérature : 93 %

Exemple : 20g de dérivé nitré,
Nickel provenant de 5g d'alliage,
50 cm^3 de méthanol;
Absorption : 6,7l H_2 à 0°
H_2 nécessaire 7,1 litres.

Après filtration du catalyseur, distillation du solvant puis de l'amine on obtient :

13g $Eb_{2,5}$ = 125-127° .

L'amine cristallise après un long séjour à froid : F = 30-31°; Litt. : 31° (54).

III Acétylation de l'amino-1 méthyl-2 naphtalène

Nous avons opéré selon FIERZ-DAVID (23) en acétylant 5g d'amine en solution dans 20g de benzène par 3,5g d'anhydride acétique ajouté goutte à goutte. Après chauffage complémentaire d'une heure au bain-marie, on filtre le précipité obtenu par refroidissement. Une cristallisation dans l'alcool après un lavage à l'acide acétique fournit des paillettes brun-clair R = 66 %
F = 188-190°; litt. F = 188° (54); F = 200° (54b)

Dosage d'azote :

subst. : 0,0900g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,34 cm^3, soit 6,75 %

Nous avons obtenu un produit beaucoup plus propre sans cristallisation avec un rendement de 80 % en partant de 26g d'amine fraîchement distillée.

Obtenu 30g de paillettes incolores, F = 190°

Dosage d'azote :

subst. : 0,0841g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,27 cm^3, soit 7,12 %

Calculé pour $C_{13}H_{13}NO$ (M = 199) 7,03 %

IV Action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène.

Nous avons opéré de la même façon que GOLDYREV dans le cas de l'acétylamino-1 naphtalène (53).

Amine 10g; HSO_3Cl 30g. On refroidit par de la glace.

L'addition de l'amine a lieu en 2 heures pour que le mélange ne s'échauffe pas au-dessus de 5°. Après chauffage du milieu réactionnel 3 heures à 70 -80°. On verse sur de la glace pilée. Le précipité formé est filtré, essoré, lavé, séché une nuit à l'air. Produit brut : 25g.

Dosage des absorbeurs 0,023 mole HCl ; Calculé 0,05 mole.

Dosage de chlore : subst. : 0,0772g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 5,3 cm^3, soit 9,74 %

Dosage d'azote : subst. : 0,0470g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 1,34 cm^3, soit 3,99 %

Rapport $\frac{\text{Nombre d'atome Cl}}{\text{Nombre d'atome N}} = \frac{14 \times 9,74}{35,5 \times 3,99} = 0,96$

Le produit obtenu est très soluble dans l'acétone, le chloroforme, beaucoup moins dans le benzène.

Le produit brut est traité par 150 cm^3 de chloroforme, Après décantation de la couche aqueuse (10g) on lave et on sèche la solution avec $CaCl_2$. On concentre la

solution sous vide à 15 cm^3. Mais rien ne cristallise par séjour à la glacière. On ajoute 15 cm^3 de benzène au sirop précédent, on chauffe pour rendre la solution homogène et on refroidit fortement. La cire granuleuse apparaissant est cristallisée 2 fois dans le benzène.

Obtenu : 5g ; F = 169-171°

Analyse

Azote : subst. : 0,1256g - H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,05 cm^3, soit 4,51 %

Chlore : subst. : 0,0566g - $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 4,75 cm^3, soit 11,91 %

Cl : 11,94 %

calculé pour $C_{13}H_{12}ClNO_3S$ (M = 297,5) N : 4,70 %

Une autre opération effectuée sur 19g d'amine acétylée et 60g de chlorhydrine a fourni 57g de produit brut qui semble sec, mais qui contient encore 30g d'eau. Par cristallisation dans le benzène on obtient 14g F = 168-171° Dosage des absorbeurs 0,0827 mole HCl calculé 0,09 mole.

Une troisième opération où le chauffage n'a été que de 60° dans la deuxième phase de la chlorosulfonylation et portant sur 10g de produit a fourni 59g brut d'aspect sec. Traité par 200 cm^3 d'éther, il libère 36g d'eau. La solution éthérée, lavée, puis séchée, est évaporée à sec sous vide : obtenu 9g F = 168-170°.

Par évaporation à sec des eaux-mères rendues alcalines, on obtient le sel de sodium de l'acide acétylamino-1 méthyl-2 naphtalènesulfonique-4, renfermant du sulfate et du chlorure de sodium. On cristallise une fois dans l'eau et le gel obtenu est séché à l'air puis à l'étuve à 110°.

Dosage acidimétrique

subst. : 0,1384g - NaOH $\frac{N}{10}$ 5,10 cm^3, soit M = 271

calculé pour $C_{13}H_{13}NO_4S$ M = 279

Sel de Benzoylguanidinium F_i = 161-163°

Dosage d'azote :

subst. : 0,0851g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 7,51 cm^3, soit 12,35 %

calculé $C_{21}H_{22}N_4O_5S$ (M = 442) 12,66 %

Propriétés du Sulfochlorure :

Action de l'ammoniaque

Par action de l'ammoniaque concentré, au bain-marie bouillant, sur le sulfochlorure, on obtient un produit blanc qui, cristallisé quatre fois dans l'alcool à 50-60 %, se présente sous forme de feuillets incolores F = 229-231°

Dosage d'azote

subst. : 0,0442g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,17 cm^3, soit 10,04 %

calculé pour $C_{13}H_{14}N_2O_3S$ (M = 278) 10,07 %

Action des amines aromatiques

On fait agir 2g d'amine sur 1g de sulfochlorure au bain-marie bouillant, durant une à deux heures; on traite l'huile qui se forme par HCl 2N. Après filtration et lavage à l'eau bouillante du précipité, on cristallise la masse cireuse restant sur le filtre dans un mélange eau-alcool. Il se forme une huile par refroidissement. Par insolubilisation aqueuse on obtient un lait infiltrable. Par évaporation à sec de cette solution au bain-marie, on obtient des produits amorphes, fondant mal mais présentant des dosages voisins de ceux des dérivés attendus.

Anilide : F = 240-241° (Maquenne).

Dosage d'azote

subst. : 0,0771g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,26 cm^3, soit 7,73 %

Orthochloranilide : F = 221-223°.

Dosage d'azote :

subst. : 0,0938g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,89 cm^3, soit 7,29 %

calculé (M = 368) 7,60 %

Action de KHF_2

Sulfochlorure 2g; KHF_2 à 20 % 20 cm^3.

On chauffe le mélange à reflux 1 heure. On filtre et on cristallise le précipité deux fois dans l'alcool 1,1g: F = 219-221°, (Alcool 80 %).

Dosage d'azote :

subst. : 0,0917g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,13 cm^3 soit 4,79 %

calculé pour $C_{13}H_{12}NO_3S$ (M = 281) 4,98 %

V Identification du sulfochlorure obtenu

- Nitration de l'acétamino-1 méthyl-2 naphtalène

Nous avons opéré selon VESELY (55)

13g d'amine acétylée sont traités en suspension dans 26g CH_3COOH par 6g HNO_3 d = 1,525 (99,9 %) sous agitation, en refroidissant par de la glace. La température ne doit pas dépasser 20°. Tout se dissout en 2 heures. On chauffe alors au bain d'huile à 40°. La réaction est exothermique (45° au sein du liquide). Au bout de 3 heures il y a prise en masse. On filtre le précipité ; on le lave. Obtenu : 7,6g.

Une cristallisation dans 120cm^3 d'alcool fournit 6 g : F = 239-241°; Litt. F = 240-241°. Ce sont des cristaux jaunes, peu solubles dans l'alcool.

R brut : 50 % ; R Litt. : 66 %

- Réduction du nitro-4 méthyl-2 acétamino-1 naphtalène.

dérivé nitré 6g ,

Nickel de 5g d'alliage Raney,

75 cm^3 de méthanol,

H_2 nécessaire 2,728 litres H_2 absorbé 2,77 litres à 0°.

Pression : 10 à 20 atm. Chauffage à 60°.

L'absorption dure 4 heures. Le catalyseur est filtré, le solvant évaporé. L'huile obtenue est traitée par HCl. Le chlorhydrate formé est filtré, cristallisé dans l'alcool à 10 %.

Dosage de chlore

subst. : 0,0872g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 8,6 cm^3 soit 14,0 %

calculé pour $C_{13}H_{14}N_2O,HCl$ M = 250,5 14,10 %

Par traitement du chlorhydrate par la soude, on obtient un précipité qui est cristallisé dans la ligroïne. F. = 190-191° (Aiguilles incolores). La littérature donne: F = 190-191° (55).

Cet amine s'altère à la lumière en devenant violacée.

- Synthèse de Meerwein appliquée à l'acétamino-1 méthyl-2 amino-4 naphtalène.

a) - une première opération effectuée sur 3,5g de chlorhydrate a fourni 1,8g de produit fondant vers 165° mais donnant une dépression de point de fusion avec le sulfochlorure F = 169-171°. Ce produit est soluble dans la soude et contient 4,5 % de chlore. Voici les caractéristiques de cette opération :

Diazotation : 3,5g chlorhydrate,
7 cm^3 CH_3COOH saturé de HCl,
0,259g $NaNO_2$ dans 2 cm^3 eau,
$-5° < t < 2°$ 10 minutes.

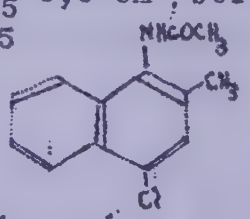
Décomposition 18 cm^3 CH_3COOH saturé de SO_2,
1g $CuCl_2$, $2H_2O$, 1g $MgCl_2$ anhydre,
2 heures à température ambiante.

b) - une deuxième opération portant sur 3g de chlorhydrate a été effectuée. Elle a eu lieu dans les mêmes conditions mais le mélange réactionnel a été laissé une nuit au repos avant d'être traité. Par extraction éthérée du mélange versé sur de la glace, par lavage, séchage puis évaporation de la solution éthérée, on obtient :

1,6g poudre blanche; F = 208-210°; insoluble NaOH

Dosage de chlore (bombe de PARR)

subst. : 0,0560g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 5,8 cm^3, soit 14,51 %

calculé pour M = 297,5  11,94 %

calculé pour 15,20 %

La littérature donne F = 206-208° pour le dérivé chloré (54) (56)

e) -Enfin, une troisième opération a été faite.

Diazotation : 3g de chlorhydrate - 7 cm^3 CH_3COOH saturé HCl - 1g $NaNO_2$ dans 2 cm^3 d'eau-5° < t < 2°.

Décomposition: le sel de diazonium est introduit dans : 18 cm^3 CH_3COOH saturé de SO_2 - 1g $CuCl_2$, $2H_2O$ - 2g $MgCl_2$ anhydre.

t = 30 à 35° - On verse sur de la glace pilée après deux heures d'agitation. On extrait au chloroforme. La solution chloroformique est lavée, séchée avec Na_2SO_4, évaporée à sec. La poudre blanche obtenue est cristallisée dans le benzène.

Produit brut 2g. Produit cristallisé F = 169-171°

Ne présente pas de dépression de point de fusion avec le sulfochlorure préparé par chlorosulfonylation directe. De même le sulfonamide obtenu par action de l'ammoniac sur le produit provenant de la synthèse de Meerwein fond à 230-232° et ne donne pas de dépression de point de fusion avec le sulfonamide préparé par voie directe.

Dosage d'azote du sulfochlorure :

subst. : 0,1044g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,54 cm^3, soit 4,76 %

calculé pour $C_{13}H_{12}ClNO_3S$ (M = 297,5)

4,70 %

Conclusion

Par action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène nous avons obtenu l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène sulfochlorure-4. Ainsi que nous le prévoyions, le groupement méthyle n'influence pas l'orientation de la réaction.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE QUATRIEME

- SERIE DES ar-ACETYLAMINOTETRALINES -

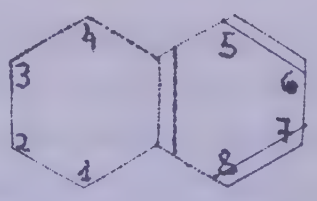
INTRODUCTION

Les acides sulfoniques de la série du tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène et par suite leurs dérivés, sont assez peu connus.

On note dans la littérature la préparation des tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènesulfochlorures-5 et 6, celle des acides nitro-5 sulfonique-7 et nitro-6 sulfonique-8 et des sulfonamides correspondants (58). Enfin, la préparation de l'acide amino-5 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènesulfonique-8 (58). Ces acides sulfoniques ne sont d'ailleurs décrits que très succintement, servant d'intermédiaires dans la préparation des dérivés hydroxylés correspondants.

Ce manque de produits décrits dans une série relativement facile d'accès nous a incité à l'étude de la chlorosulfonylation des dérivés acétylés des amino-ar-tétralines et par suite à la description de nombreux dérivés à la fois sulfonés et nitrés ou aminés du tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène.

Nomenclature : le tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène représente le noyau de base.



Pour des raisons de commodités d'expression et d'écriture nous avons souvent remplacé par tétraline la dénomination de tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène (en accord avec la nomenclature employée dans le Traité de Chimie

organique de Grignard, le Beilsten et l'Encyclopédie Elsevier).

Conformément à ces références nous avons pour des dérivés ar-disubstitués, employé la numérotation qui s'adaptait le mieux à nos démonstrations. Ainsi nous avons appelé nitro-8 amino-6 tétraline un produit que la règle des plus petits indices aurait voulu appeler nitro-5 amino-7 tétraline.

- PARTIE THEORIQUE -

-:-:-:-:-:-:-

Introduction

Nous avions à notre disposition, les deux naphtylamines et la tétraline. A partir de ces produits et en nous basant sur les travaux de Cumming (60), Schroeter (58) et Vesely (61) nous avons préparé les acétylamino-tétralines de diverses manières. La voie d'accès la plus pratique est l'hydrogénation des acétylnaphtylamines. Cette opération nécessite un autoclave pouvant travailler à haute température et sous pression élevée. Les autres méthodes décrites ont été essayées. Excellentes lorsqu'il s'agit de préparer 15 à 20 grammes de produit, elles sont peu rentables pour de grandes quantités d'acylamines, par suite surtout de la difficulté de séparation des isomères-5 et -6.

L'action de la chlorhydrine sulfurique sur les amines acétylées nous a fourni des sulfochlorures à partir desquels nous avons préparé quelques dérivés tels que les sulfonamides, les sulfonamides N-substitués, les sulfofluorures, les acides sulfoniques.

L'identification des produits de chlorosulfonylation a été faite en synthétisant d'une autre manière les sulfochlorures ou les sulfonamides. La synthèse de MEERWEIN (29) nous a été d'un précieux concours lors de ce travail.

Acétylamino-5 tétraline

Suivant une méthode intermédiaire entre celles de Schroeter (58) et de Cumming (60), nous avons pu obtenir un produit de nitration de la tétraline, exempt de dérivé polynitré ou de tétraline n'ayant pas réagi. La réduction du dérivé nitré par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney, dans le méthanol, donne des rendements supérieurs à ceux indiqués par Schroeter qui réduisait les nitrotétralines par l'hydrogène au sein de la tétraline en présence d'oxyde de nickel. La durée et la température de la réduction sont considérablement diminuées par notre méthode. De même l'hydrogénation catalyque de l'acétylamino-1 naphtalène, menée au sein du méthanol en présence de nickel de Raney, se fait à plus basse température qu'au sein de la tétraline en présence de nickel Sabatier.

Par action de la chlorhydrine sulfurique, l'acétylamino-5 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène a fourni principalement un produit qui s'est avéré être l'acétylamino-5 tétraline sulfochlorure-8. Ce composé est prédominant quelle que soit la température de chlorosulfonylation. La température la plus favorable est de 60 à 65°.

La structure de ce sulfochlorure a été établie par l'intermédiaire des réactions mentionnées figure 7 (page 62).

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Le produit de la chlorosulfonylation est identique à (X) son sulfonamide à (VII). Enfin ce dernier sulfonamide désacétylé par l'acide chlorhydrique, fournit un produit identique à (VI).

Un deuxième sulfochlorure a été isolé lors de la chlorosulfonylation de l'acétylamino-5 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène à température plus élevée (85-90°). Sans doute présent à toutes les températures de réaction, mais à l'état de traces, nous avons prouvé sa structure par la suite d'opérations schématisées figure 6 (page 71)

Le produit de chlorosulfonylation a un sulfonamide identique à (XIV). De plus l'action de l'acide chlorhydrique transforme le sulfonamide en un produit identique à (XIII).

Un troisième isomère a été isolé lors de l'action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-5 tétraline. La seule position possible pour le groupement SO_2Cl est la position 6. L'on aurait donc affaire à l'acétylamino-5 tétralinesulfochlorure-6.

Ce troisième isomère se trouve présent dans les réactions de chlorosulfonylation, plus abondant que l'isomère 5-7 et surtout lorsque l'on opère en solution chloroformique.

Remarque :

Nous avons essayé de trouver dans la littérature des exemples de nitration, de sulfonation, et de chlorosulfonylation, attaquant un noyau hydrogéné accolé à un noyau aromatique (hydrindène(61 bis)par exemple). Il n'en est jamais ainsi, ce qui écarte bien toutes substitutions sur le noyau hydrogéné, ce qui était à prévoir.

En conclusion, nous avons obtenu par action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-5 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène les trois isomères théoriquement possibles.

Le plus abondant de ces isomères est celui prévu par la théorie. L'orientation en para du groupement NH-CO-CH_3 est bien établie, que ce soit pour l'acétanilide, l'acétylamino-1 naphtalène ou l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène. Notre produit principal est l'acétylamino-5 tétralinesulfochlorure-8.

Acétylamino-6 tétraline

L'action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-6 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène a fourni avec un assez mauvais rendement un sulfochlorure, rapidement hydrolysable, dont les réactions de la figure 10 ont permis de conclure qu'il s'agissait de l'acétylamino-6 tétralinesulfochlorure-8. (page86).

Le produit de chlorosulfonylation donne un sulfonamide identique à (XVIII). Par action de l'acide chlorhydrique, le sulfonamide fournit un produit qui est identique à (XVII).

Schroeter signalait déjà cette orientation en méta du groupement -NH-CO-CH_3 lorsqu'on opère en milieu acide fort, L'auteur traitait, il est vrai, de la nitration de l'acétylamino-6 tétraline.

Enfin, l'évaporation des eaux-mères rendues alcalines fournit un produit qui correspond à un acide aminosulfonique. Le sel de sodium de cet acide traité selon WALKER par HSO_2Cl fournit un sulfochlorure à fonction amine libre, ce qui est assez peu courant.

Produits intermédiaires - Synthèses indirectes

Le travail de Schroeter sur les dérivés azotés de la tétraline a été notre appui lors de nos recherches. Sur les données de cet auteur, nous avons préparé les amines nitrées, départ de nos réactions selon MEERWEIN.

amino-5 nitro-8 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène
amino-6 nitro-8 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène
amino-6 nitro-7 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène

Ces amines sont obtenues par désacétylation du produit de nitration des acétylamino-5 et-6 tétralines. A côté de ces trois amines, la nitration fournit aussi les amino-5 nitro-6, amino-5 nitro-7 et amino-6 nitro-5 tétralines. Mais les rendements en ces produits secondaires sont trop faibles pour que nous ayons pu envisager leur utilisation ultérieure lors de cinq réactions successives conduisant à l'acétylaminosufonamide.

Aussi avons-nous dû partir des tétralinesulfochlorures pour préparer l'acétylamino-5 tétralinesulfonamide-7 et l'acétylamino-6 tétralinesulfonamide-8.

Le tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènesulfochlorure-6 se prépare par action de l'acide sulfurique concentré à 80° sur la tétraline, suivi du passage au sel de sodium et du traitement au pentachlorure de phosphore.

La nitration de ce sulfochlorure a été menée selon la méthode employée par Vesely (62) pour nitrer les méthylnaphtalène-sulfochlorures. Le produit sirupeux obtenu contient essentiellement le nitro-8 tétralinesulfochlorure-6. Ce même produit a été obtenu aussi en traitant selon MEERWEIN la nitro-8 amino-6 tétraline. L'adjonction d'un cristal de produit obtenu selon MEERWEIN à l'huile résultant de la nitration, permet par refroidissement d'arriver à un produit cristallisé. Un deuxième isomère nitré se forme donc vraisemblablement, empêchant la cristallisation de l'huile. Mais, menée en milieu acétique ou en milieu sulfurique, cette nitration conduit avec un rendement de 70 à 80 % au dérivé nitré en-8.

Par action de l'ammoniaque, en effet, nous avons obtenu surtout le sulfonamide décrit par Schroeter comme étant le nitro-8 tétralinesulfonamide-6.

Le tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènesulfochlorure-5 est d'accès plus difficile. Après avoir vainement tenté d'appliquer la synthèse de MEERWEIN à l'amino-5 tétraline, nous nous sommes résigné à prendre la méthode assez longue, préconisée par SCHROETER : la tétraline traitée par la chlorhydrine sulfurique fournit un mélange équimoléculaire des sulfochlorures-5 et-6 (58).

On hydrolyse ceux-ci à la vapeur d'eau surchauffée et l'acide tétralinesulfonique-6 est séparé de son isomère par cristallisation dans le chloroforme. On passe ensuite au sel de sodium qui, traité par le pentachlorure de phosphore fournit le sulfochlorure désiré.

La nitration de ce dernier donne, après traitement du nitrosulfochlorure obtenu par l'ammoniaque, le nitrosulfonamide décrit par Schroeter comme étant le nitro-7 tétralinesulfonamide-5 (58).

Pour compléter l'étude de cette nitration des sulfochlorures de la tétraline, et appuyer nos assertions quant aux positions occupées par les groupements nitro , nous avons préparé les nitrosulfonamides selon Schroeter (58) c'est-à-dire en sulfonant par un oléum le mélange des nitro-5 et-6 tétralines, le sel de sodium des acides nitrosulfoniques obtenus étant traité au pentachlorure de phosphore. Le mélange liquide obtenu est transformé en sulfonamide par l'ammoniaque.

Les produits obtenus sont identiques aux nôtres.

Nous aboutissons donc, soit en traitant selon MEERWEIN les amines nitrées, soit en nitrant les sulfochlorures, à des nitro-sulfochlorures que nous avons transformés, pour des raisons de stabilité, en sulfonamides.

La réduction catalytique de ces nitrosulfonamides a rarement été effectuée. Elle est pourtant un moyen commode d'accès aux aminosulfonamides correspondants.

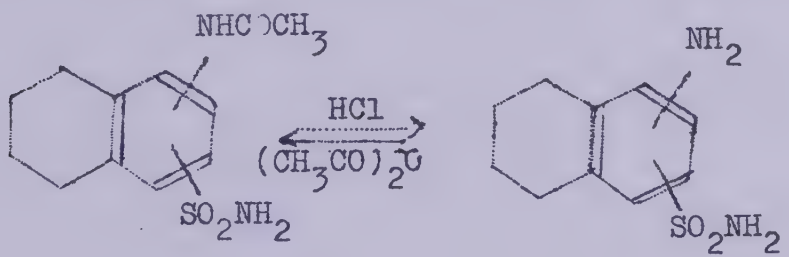
En effet, les méthodes habituelles de réduction

sont impossibles à employer par suite des difficultés d'extraction de l'aminosulfonamide obtenu, plus soluble dans les acides et les bases que dans les solvants organiques.

Le groupement sulfonamido n'est pas touché dans cette hydrogénation catalytique que nous avons conduite en présence de nickel de Raney au sein du méthanol. Lew et Roller (21) avaient d'ailleurs étudié le cas des nitrothiofènesulfonamides et aboutissaient aux mêmes conclusions. De plus l'étude de Kolonowski (43) sur l'hydrogénation des sulfonamides abonde dans le même sens.

L'acétylation des aminosulfonamides en acétylamino sulfonamides a été faite par l'anhydride acétique à froid ou par léger chauffage. Dans ces conditions opératoires, seul le groupement amino est acétylé à l'exclusion du groupement sulfonamido.

Enfin les aminosulfonamides ont été préparés à partir de leurs dérivés obtenus par voies directes par désacétylation chlorhydrique, en milieu alcoolique, ceci afin de réaliser les transformations suivantes :



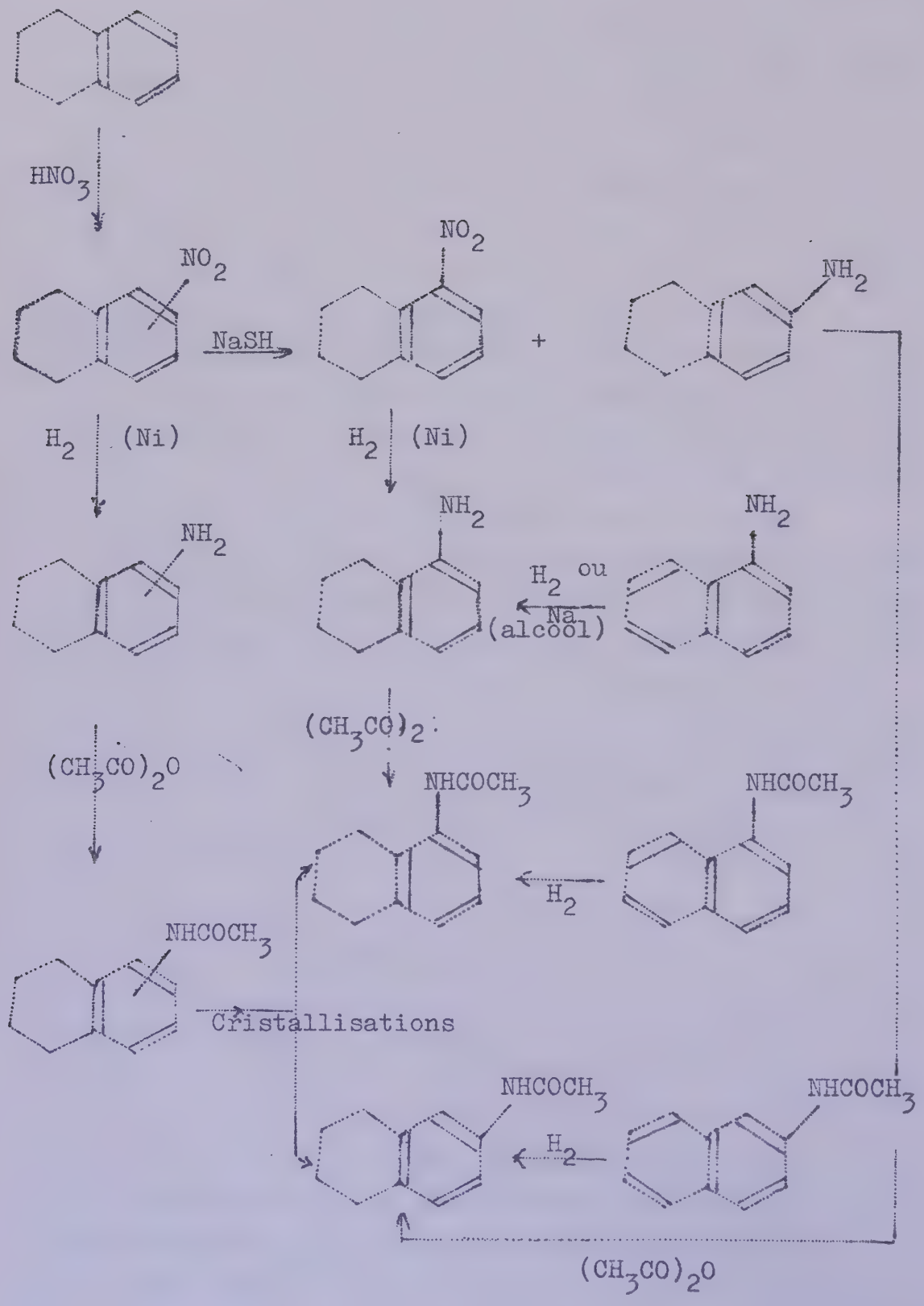
- PARTIE EXPERIMENTALE -

-:-:-:-:-:-:-:-

Nous diviserons cette partie en quatre paragraphes.

1) Préparation des produits de départ : acétylaminotétralines
2) Préparations indirectes de sulfochlorures
3) Chlorosulfonylation de l'acétylamino-5tétraline
4) Chlorosulfonylation de l'acétylamino-6tétraline

I-Préparation des produits de départ (Figure 2)



1) Nitration de la tétraline

a) Nous avons opéré selon Cumming (60)

132g de tétraline refroidis et agités sont traités entre 0 et 20° par un mélange nitrant composé de 100g HNO_3 d = 1,40 (65 %) et de 260g H_2SO_4 d = 1,84 (96%). L'opération dure 3 heures environ dont deux heures d'addition. Après extraction au tétrachlorure de carbone, lavage et séchage de la couche organique, et distillation, on obtient :

31g de tétraline Eb_{13} = 75-77°.
79g de nitrotétraline Eb_8 =150-162°.
15g résidu.
R = 46 %.

b) Nous avons opéré selon Schroeter (58)

132g de tétraline sont traités à 0° par un mélange nitrant composé de 120g HNO_3 d = 1,35 (55 %) et de 260g H_2SO_4 d = 1,84 (96 %). L'opération dure 3h.30.

Après extraction par 400 cm^3 d'un mélange CCl_4-$CHCl_3$ 50/50, lavage et séchage de la couche organique, on obtient par distillation :

50g de tétraline Eb_{13}= 75-78°.
55g de nitrotétralines Eb_5 = 134°, Eb_4 = 130°.
Eb_3 = 128°-130°.
5g de résidu.
R = 62 %.

c) Nous avons employé une méthode intermédiaire qui n'a fourni que très peu de résidu polynitré, et peu de tétraline n'ayant pas réagi

132g de tétraline sont traités par un mélange sulfonitrique composé de 100g HNO_3 61 % d = 1,38 et de 270g H_2SO_4 96 % d = 1,84. L'opération dure 3 heures et le mélange est maintenu entre 5 et 10°. On extrait par 2 fois 200 cm^3 d'un mélange CCl_4-$CHCl_3$ 50/50. Après lavage et séchage de la couche organique, on distille les solvants, puis :

8g de tétraline,

116g Eb_5 = 132-145° nitrotétralines,

Résidu insignifiant,

Le rendement est de 66 %. Il a d'ailleurs atteint 74 % lors d'opérations semblables.

Dans les trois cas, nous avons donc obtenu un mélange de nitro-5 et de nitro-6 tétralines dont voici les caractéristiques données par la littérature (58) (60)

nitro-6 tétraline Eb_{13} = 169° ; F = 31°.

nitro-5 tétraline Eb_{13} = 157° ; F = 34°.

Nous n'avons pas essayé de séparer ces deux isomères, si ce n'est sur 11g de mélange qui, à la colonne à bande tournante, fournissent 3g Eb_{20-25} = 175-185° ; F = 31-33°.

Nous avons donc vraisemblablement isolé le nitro-5 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène. La durée de l'opération (5 heures) et le rendement très faible de séparation n'ont pas permis d'envisager l'utilisation de la colonne à bande tournante.

2) Réduction des nitro-tétralines (figure 3)

a) par hydrogénation catalytique

225g de dérivé nitré, (1,27 mole) contenant les nitro-5 et-6 tétralines sont traités en autoclave sous 40 atmosphères, par l'hydrogène, au sein de la tétraline (solvant préconisé par Schroeter) et en présence du nickel provenant de 15g d'alliage Raney.

La réduction commence vers 55-60°. Extrêmement exothermique, la réaction fait monter la température à 110°-120°. L'opération dure 3 heures.

H_2 nécessaire 85,344 l .

H_2 absorbé 100 l à 0° .

Après filtration du catalyseur et extraction par 250cm^3 HCl 4N, la tétraline est distillée. Il ne reste pas de produits nitrés. La solution acide traitée par la soude concentrée libère l'amine qui est extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée, séchée ; l'éther est évaporé.

Hydrogénation des nitrotétralines

Figure 2

Les amino-5 et-6 tétralines sont distillées.

153g R = 83 % Eb_{4-5} = 116-117° .

Eb_{13} = 146-148° .

Litt : amino-5:Eb_{12} = 146°(58) .

amino-6:Eb_{13} = 147° (58) .

Une opération conduite au sein du méthanol a permis la réduction de 438g de dérivé nitré en 20 minutes avec un rendement de 97 %

$R-NO_2$ 375 cm^3 (438g) ,

CH_3OH 305 cm^3 ,

Nickel provenant de 20g d'alliage Raney ;

H_2 nécessaire : 166,25 l

H_2 absorbé : 165 l à 0°.

Après filtration du catalyseur et évaporation de l'alcool, le mélange d'amines est distillé au bain d'huile: 352g Eb_{5-6} = 125-135° .

b) Réduction sélective des nitrotétralines (63)

Selon Vesely nous avons traité 125g (5/7 de mole) de dérivé nitré contenant donc environ 62,5g de nitro-5 tétraline ; 32 g NaHS en solution dans 70 cm^3 d'eau sont ajoutés par petites fractions aux dérivés nitrés en solution dans 475 cm^3 d'alcool bouillant. On maintient une douce ébullition deux heures. On distille l'alcool. L'amine est extraite par HCl 15 %. Le dérivé nitré chauffé avec de la poudre de cuivre en solution alcoolique est entraîné à la vapeur d'eau après un nouveau traitement par HCl

54g de dérivé nitré brut sont obtenus. Après séchage et distillation :

50g, Eb_1 = 118-120° (nitro-5 tétraline).

Le chlorhydrate en solution, débarrassé du dérivé nitré par entraînement à la vapeur, traité par de la soude, libère l'amine. Celle-ci est entraînée à la vapeur.

Une extraction éthérée du distillat, un séchage de

la solution éthérée, suivis de la distillation de l'amine fournissent

40g Eb_1 = 108-110° (amino-5 tétraline)

3 Obtention directe de l'amino-5 tétraline

a) selon Houben Weyl (64) et Rowe (65) nous avons réduit l'amino-1 naphtalène par le sodium en milieu alcoolique

naphthylamine 25g ,
sodium 22g ,
xylène Eb = 145-150° 135g ;

On opère dans un ballon à trois tubulures, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une boule à brome, d'un agitateur. On ajoute goutte à goutte 35g de méthanol.

La température ne doit pas descendre au-dessous de 130-140°. Au bout d'un moment, le méthylate formé empêche le sodium de réagir et rend l'agitation difficile. Après trois heures d'addition, on ajoute 100 cm^3 d'alcool. On filtre sur de la laine de verre pour élimier le sodium restant et l'on verse dans l'eau.

La couche de xylène, lavée, séchée, est distillée. 16g: Eb_1 = 105-106°, Eb_{13} = 146-148°, R = 66 %.

Nous avons essayé d'opérer sous agitation et chauffage au bain d'huile, de réduire par le sodium et un alcool, amylique, butylique, ou éthylique. Les rendements ne dépassent pas 65-70 %, lorsque l'on opère sur 10-20g au maximum.

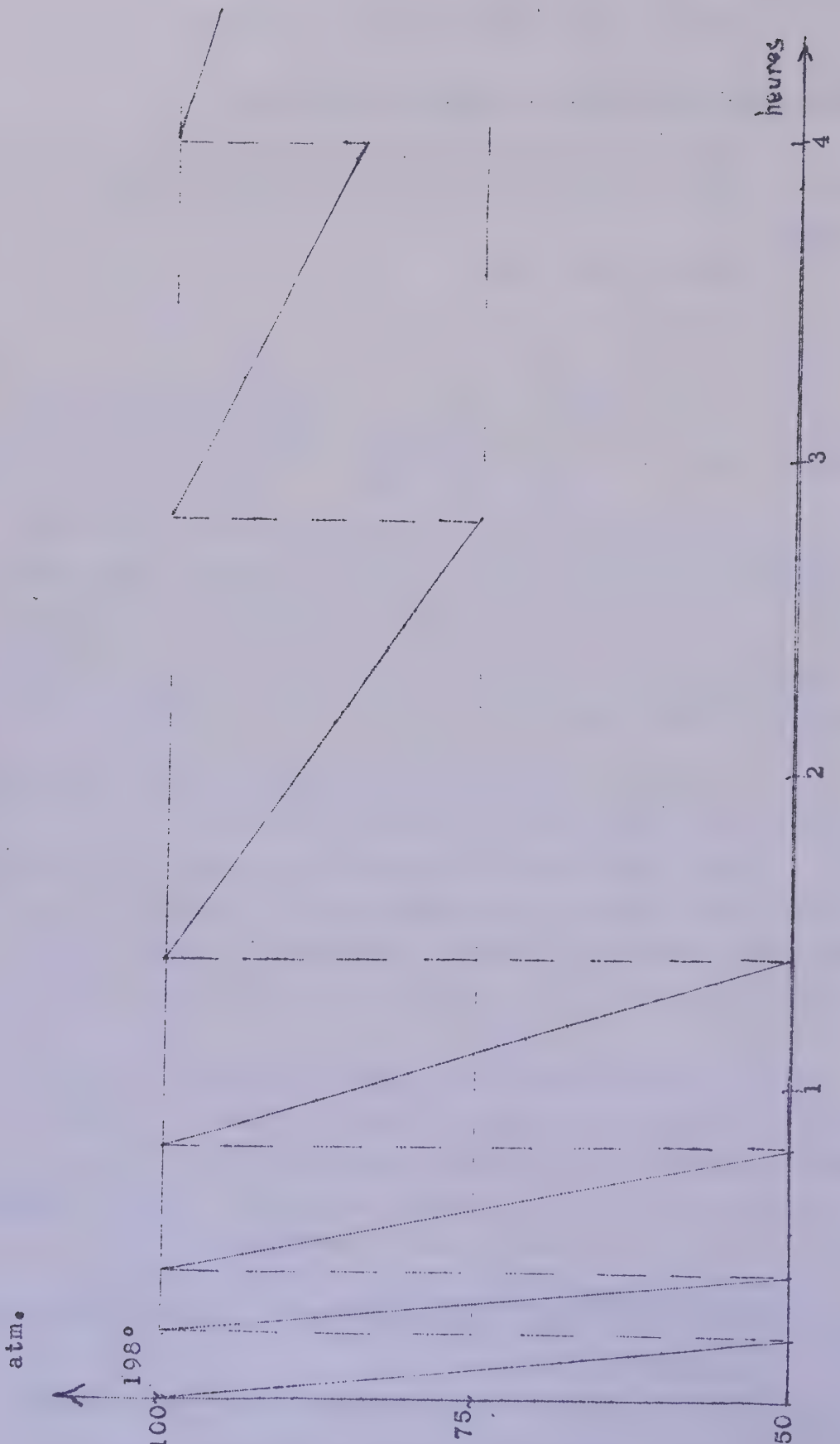
La température tombe moins vite avec les alcools à point d'ébullition élevé , mais la durée d'addition augmente par suite de la plus grande quantité d'alcool nécessaire. Les auteurs cités ne signalent pourtant aucune difficulté, ni ne donnent de mode opératoire précis.

b) Hydrogénation catalytique de l'α-naphtylamine

(Figure 4)

Dans un autoclave on hydrogène sous 100 atmosphè-

- Figure 4 -



Hydrogénation catalytique de l'α-naphtylamine

res et entre 190 et 200° 155g d'amine au sein de 80 cm^3 d'alcool méthylique en présence du nickel provenant de 15g d'alliage Raney.

H_2 nécessaire 48 litres H_2 absorbé 56,1 litres.

La solution débarrassée du catalyseur par filtration est distillée. Quatre fractions sont recueillies :

1 - Eb_{30} = 40° eau-alcool 87g.
2 - Eb_3 = 40-100° tétraline 17g.
3 - Eb_1 = 108-115° aminotétraline 105g.
4 - Eb_1 = 230° huile jaune 1g.

La 3e fraction a un indice n_D^{21} = 1,5970 litt. 1,5829 à 25° (67b).

Dérivé acétylé F = 156-158°, litt. : F = 158-160° (58).
Dérivé benzoyléF = 154-156°, litt. : F = 154-156° (69).
F = 112° pour cis ac (70).
F = 184° pour trans ac(70).

Le dérivé acétylé ne donne pas de dépression de point de fusion avec l'acétylamino-5 tétraline préparée par réduction des nitrotétralines suivie d'une acétylation. Une autre opération effectuée au sein de la tétraline et portant sur 155g de naphtylamine a fourni 115g d'amino-5 tétraline

Eb_{10}=138-143°; Litt: Eb_{12} = 146 (58).
n_D^{21} =1,5800 ; Litt: n_D^{25} = 1,5829 (67b).

4 Obtention des acétylaminotétralines

Elles sont obtenues par action d'un agent d'acétylation sur les amines ou par hydrogénation catalytique des acétylnaphtylamines correspondantes.

a) Acétylation des aminotétralines

Nous avons réduit le mélange des nitro-5 et-6 tétralines et opérons donc l'acétylation sur le mélange d'amino-5 et-6 tétralines. Les rendements sont à peu près semblables, que l'acétylation soit faite par action de l'amine sur l'anhydride acétique ou sur l'acide acétique

(avec ou sans solvant) ou par action du chlorhydrate de l'amine sur l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. Seules les durées de la réaction varient.

Un point important est de partir d'une amine fraîchement distillée, ce qui permet à une cristallisation de fournir un produit propre.

Nous nous bornerons à décrire l'opération qui nous a paru la plus rentable et qui est une combinaison des méthodes de Schroeter (58) (acide acétique), de Vesely (61) (anhydride acétique) et de Levkoew (66)(anhydride acétique au sein du benzène). 7g d'amine (amino-5 et-6 tétraline) 6 cm^3 de benzène 6g d'anhydride acétique sont chauffés à reflux 30 minutes au bain-marie. On refroidit vers 10°, on filtre, on lave à l'eau. Une cristallisation dans l'alcool à 80 % fournit 7g de dérivé acétylé. Le traitement du filtrat permet d'isoler 1g supplémentaire.

Litt. : F = 158-160° (dérivé-5) (58).

Litt. : F = 106-107° (dérivé-6) (58).

Séparation des isomères

Lorsque l'on opère sur un mélange un à un d'aminotétralines, une cristallisation dans l'alcool à 70 % fournit en majeure partie l'acétylamino-5 tétraline F = 145-153°. Par un lavage avec très peu de chloroforme glacé on obtient le dérivé pur F = 158-160°.

Le deuxième jet obtenu par insolubilisation aqueuse fond à 95-100° et trois cristallisations sont nécessaires pour aboutir à un produit fondant à 106-107°. Il peut se former une huile qui cristallise difficilement si l'alcool est trop dilué. Schroeter préconise l'emploi du toluène comme solvant de cristallisation, de par l'insolubilité de l'isomère-5. Cette méthode n'a pas donné de très bons rendements. Aussi, le plus souvent avons-nous préféré séparer partiellement par distillation les amino-5 et-6 tétralines en isolant deux fractions de points d'ébullition supérieur et inférieur à 108° sous 1mm. L'acétylation séparée des deux fractions donne des produits forte-

ment enrichis en l'un des isomères, donc plus faciles à purifier.

Marche d'une séparation

100g de mélange acétylé F = 94-107° sont cristallisés dans 250 cm^3 d'alcool à 70 %. Un premier jet de 49g fond à 151-160°. Cristallisé dans 200 cm^3 d'alcool à 70 % il fond à 158-160° ; obtenu 40g.

Le filtrat de la première cristallisation évaporé de moitié laisse déposer au froid 65g de produit F = 90-97°. Une nouvelle cristallisation dans 100 cm^3 d'alcool à 70 % donne 60g fondant à 96-99°.

On voit que l'alcool ne permet pas de séparer de l'isomère-6 la faible quantité d'isomère 5 existant dans le mélange. Aussi par 480g de toluène avons nous cristallisé de chaud à froid 7g d'acétylamino-5 tétraline F = 155-156° (Une cristallisation dans 15 cm^3 d'alcool à 70 % fournit 6g F = 160-161°). L'évaporation de moitié du filtrat toluénique fournit
51g, F = 105-107° qui, cristallisés dans 100 cm^3 d'alcool à 60 %, livrent 47g, F = 106-107°.

Microanalyse de l'acétylamino-5 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène

t	C	H	N
% tr.	76,02	7,90	7,67
% calc.	76,19	7,93	7,40

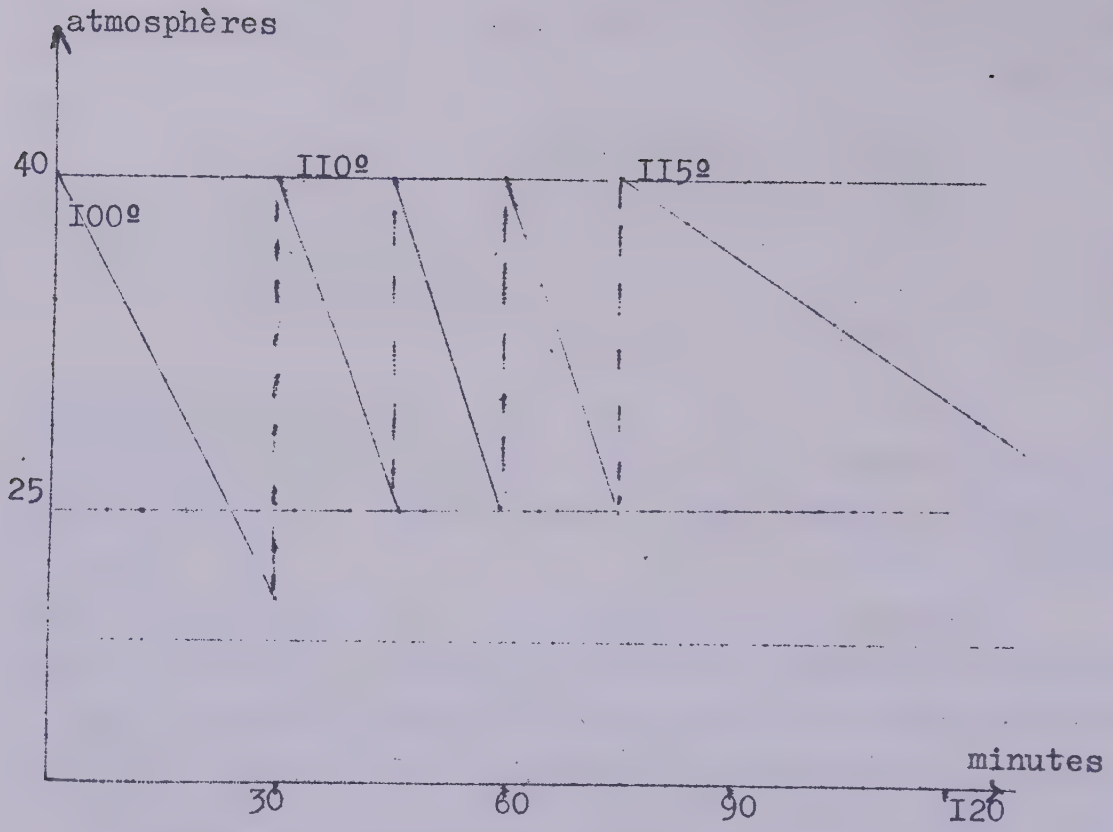
b) Réduction des acétylaminonaphtalènes

Acétyl α naphtylamine (Figure 5)

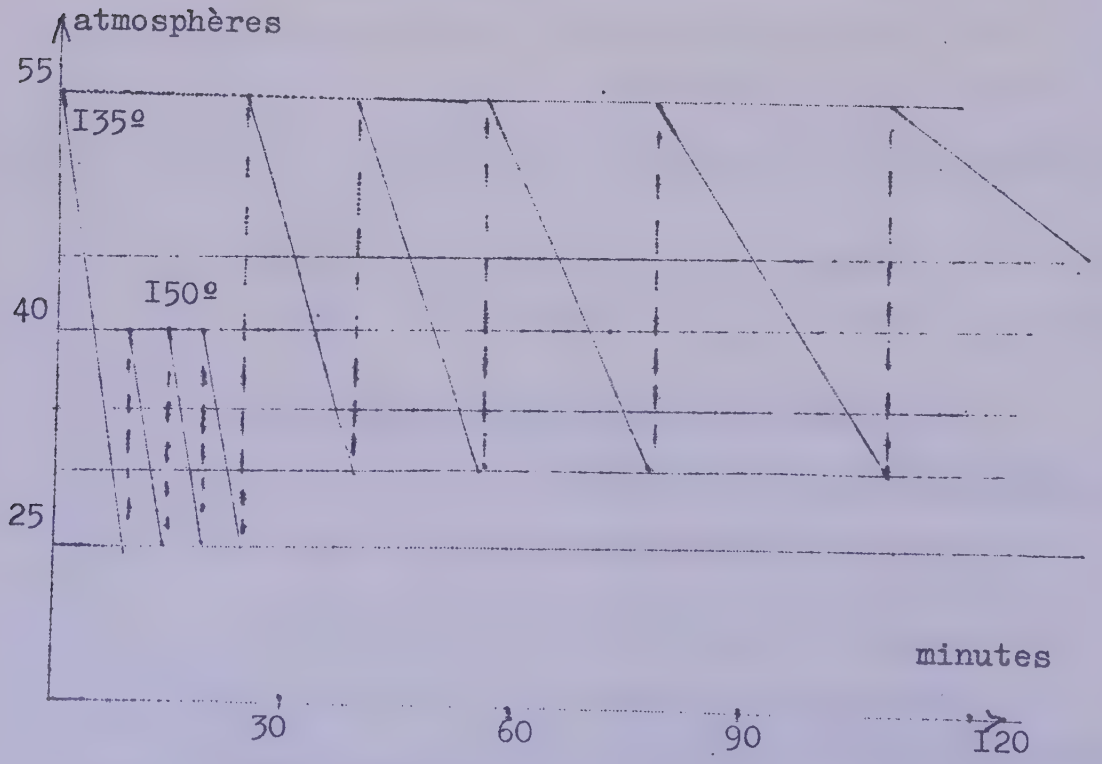
acétyl α naphtylamine ;
250 cm^3 de méthanol ;
Nickel provenant de 5g d'alliage Raney.

L'absorption commence très lentement vers 110°, assez rapidement à 130°. Pression utilisée 50-60 atm.

H_2 nécessaire 10,9 l ; H_2 absorbé 9,9 l (à 0°). On filtre à chaud le catalyseur en présence d'amiante.



Hydrogénation de l'acétyl β-naphtylamine
Fig. 6



Hydrogénation de l'acétyl α-naphtylamine
Fig.5

Le liquide refroidi donne 35g de produit F = 151-155°. Une cristallisation dans 100 cm^3 d'alcool à 70 % fournit 30g, F = 159-161° ; Litt : 156-160°.
Mélange avec le produit de départ F = 150-156°.
Mélange avec l'acétylamino-5 tétraline F = 158-161°.

Microanalyse de l'acétylamino-5 tétraline obtenu :

	C	H
% tr.	75,88	7,78
% calc.	76,19	7,93

Acétyl β naphtylamine (Figure 6)

Acétylamino-2 naphtalène 150g,
Nickel provenant de 10g d'alliage Raney,
300 cm^3 de méthanol.

Pression 50-60 atmosphères - Volume d'hydrogène nécessaire : 36 l Volume absorbé : 40 l à 0°. L'absorption dure une heure et commence vers 95°. Après filtration du catalyseur et évaporation de la moitié du solvant on obtient 100g de produit F = 103-107°. L'addition de 100g de glace pilée au filtrat fournit 45g supplémentaires F = 99-104°. Trois cristallisations dans l'alcool à 70 % fournissent un produit F = 105-106°.

- Remarques sur les hydrogénations catalytiques des acétylnaphtylamines :

les nombreux essais que nous avons effectués nous amènent à penser qu'il faut employer un catalyseur fraîchement préparé et que le solvant n'influe que sur la température de réduction. Enfin, nous avons observé des températures d'absorption plus basses pour les dérivés β que pour les dérivés α. Les dérivés acétylés s'hydrogènent à une température plus basse que les amines. En effet :

α-naphtylamine 200° acétyl α-naphtylamine 130°
β-naphtylamine 160° (67) acétyl β-naphtylamine 95°

Des essais effectués sur la réduction dans les mêmes conditions de l'anilide et de l'acétanilide montrent

des différences de température d'absorption dans le même sens.

anilide 200-220° acétanilide 160-190°

Mais les produits obtenus ne correspondant pas complètement à ceux attendus (cyclohexylamine et dérivé acétylé) nous ne pouvons conclure de façon péremptoire à la plus grande résistance à l' hydrogénation de l'aniline.

Les températures de réduction que nous avons observées sont, en présence du nickel de Raney, notablement inférieures à celles observées par les auteurs de brevets, opérant dans la tétraline et avec un catalyseur au nickel non précisé (67).

Au point de vue isomérie, tous les auteurs s'accordent à montrer que la réduction d'un dérivé naphtalénique en α ne touche pas le noyau substitué, tant pour les phénols que pour les amines.

Par contre les dérivés β naphtaléniques du type amine ou naphtol fournissent 30 à 40 % de dérivé ac.

Si le groupement amino-ou hydroxy est substitué l'hydrogénation affecte le noyau non substitué et l'on obtient presque exclusivement le dérivé ar. (66).

-:-:-:-:-:-

II PRODUITS INTERMEDIAIRES. SYNTHESES INDIRECTES

Dans ce deuxième paragraphe nous envisageons successivement la préparation d'acétylamino-5 tétraline-8 puis-7 substituée, et celle d'acétylamino-6 tétraline-7 puis-8 substituée.

A.ACETYLAMINO-5 TETRALINE-8 SUBSTITUEE (Figure 7)

1 Nitration de l'acétylamino-5 tétraline

Nous avons opéré selon Schroeter (58)

15g d'amine acylée en suspension dans 54 cm^3 d'acide sulfuriquue concentré (100g) sont traités par un mélange nitrant composé de 15 $cm^3 HNO_3$ d = 1,19 (30 %) et de 15 $cm^3 H_2SO_4$ d=1,84 (96 %). On opère sous agitation et refroidissement dans un mélange de glace et de sel. L'addition de l'acide sulfonitrique dure 1h30. On verse sur de la glace pilée. La gomme formée cristallise après 12h de repos. On filtre. On lave à fond et on cristallise dans 50 cm^3 d'alcool. Trois cristallisations donnent 5g d'aiguilles légèrement jaunes.

F = 175-177°. Litt.: 175-177° (58).

Remarque

Pour éviter des pertes par sulfonation, on a avantage à refroidir l'acide sulfurique avant d'ajouter l'amine.

On doit respecter scrupuleusement les données au point de vue concentration et quantité des acides, faute de quoi on aboutit, soit au produit de départ, soit à un dérivé dinitré non décrit dans la littérature qui est vraisemblablement le dinitro-7-8 acétylamino-5 tétraline (F = 210-212).

-Acétylamino-5 tétraline-8 substituée-

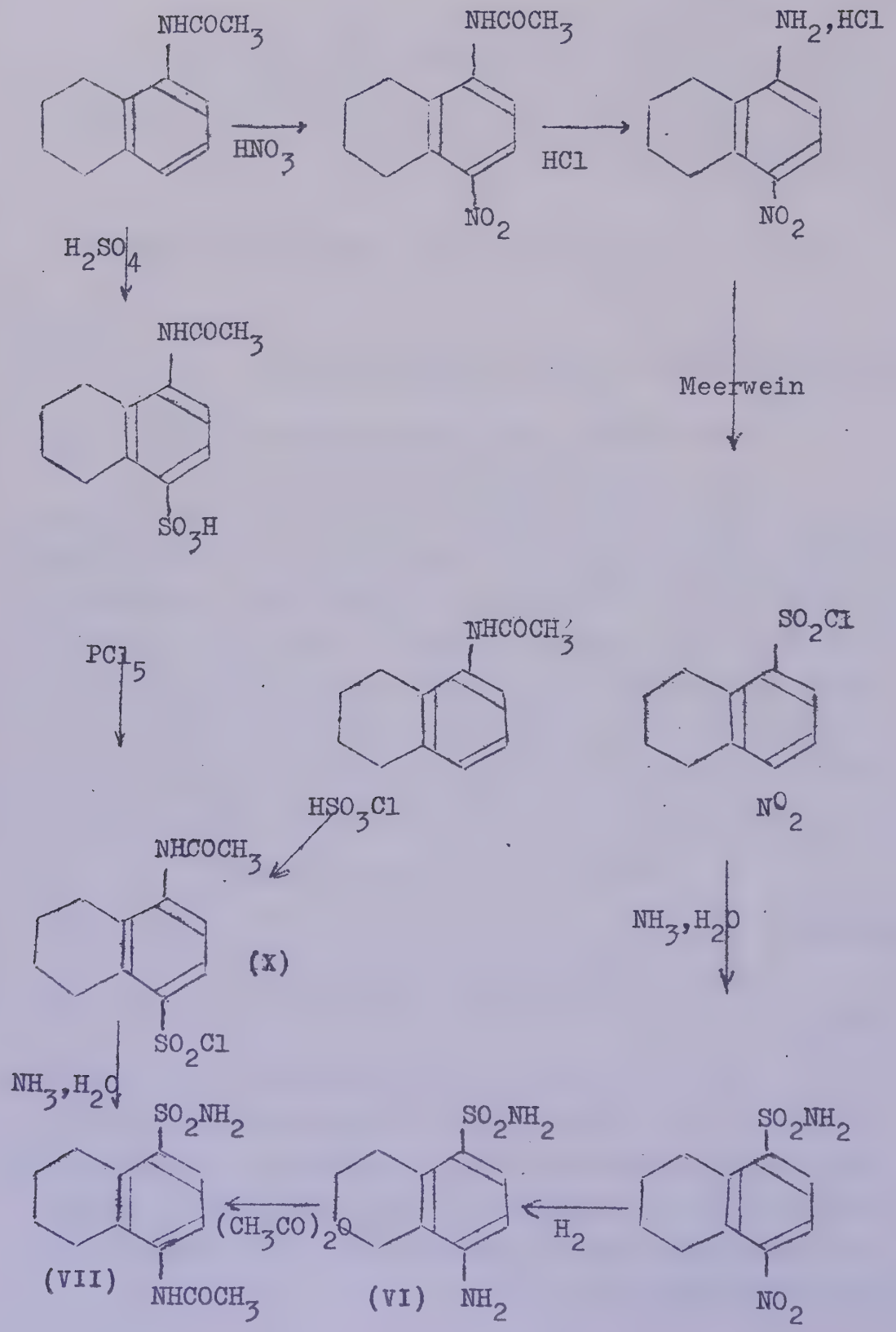


Figure 7

2 Désacétylation de la nitro-8 acétylamino-5 tétraline

5g de produit F = 175-177°,
HCl concentré 10 cm^3,
Alcool éthylique 15 cm^3.

On fait refluer 15 minutes. Il y a dissolution presqu'immédiate et coloration jaune vif. Après filtration et lavage à l'éther du produit pris en masse par refroidissement, on obtient 3,8g d'aiguilles incolores. Le filtrat débarrassé de l'éther par évaporation, et traité par de l'eau donne 0,3g d'amine F = 119-120°.

Le chlorhydrate séché sous vide fond à F = 175-180° avec décomposition.

Dosage de chlore

subst : 0,0762g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 8,4 cm^3, soit 15,66 %

Calculé pour $C_{10}H_{13}ClN_2O_2$ (M = 228,5) 15,53 %

3 Obtention de l'amine libre

1,2g de chlorhydrate traité par 5 cm^3 d'eau se colore immédiatement en jaune serin en libérant l'amine, qui fond après une cristallisation dans 5 cm^3 d'alcool à 80 % à 114-115°; Litt : 117-119° (58).

Nous tiendrons compte du fait que l'amine est très faible lorsque nous la diazoterons.

4 Synthèse de Meerwein appliquée à la nitro-8 amino-5 tétraline

3,8g de chlorhydrate de l'amine,
HCl concentré 5 cm^3,
1g $NaNO_2$ ajouté en une fois à la solution chlorhydrique agitée et refroidie à 0°. On filtre après dix minutes et on verse le sel de diazonium dans un tcherniak contenant 20 cm^3 d'acide acétique saturé de SO_2 en présence de $CuCl_2,2H_2O$. Après dix minutes d'agitation, un précipité apparaît. La température monte jusqu'à 25°. Une addition de chlorure de magnésium anhydre en solution dans CH_3COOH saturé de SO_2 ne modifie pas l'intensité du

dégagement gazeux.

Après une heure d'agitation, on verse sur de la glace pilée, on filtre, on lave et on sèche à l'air.
F = 80-83°.

Le produit obtenu est très soluble dans le benzène, beaucoup moins dans la ligroïne.

Analyse du produit brut

Chlore : subst : 0,0784g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 6 cm^3, soit 10,86 %

calculé pour $C_{10}H_{10}ClNO_4S$ (M = 275,5) 12,90 %

Après 2 cristallisations dans 5 cm^3 d'éther, on obtient des cristaux jaune pâle 3g; F = 88-90°; R = 71 %.

Analyse

Chlore : subst : 0,0642g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 5,89 cm^3, soit 13,04 %

Une nouvelle opération portant sur 7g de chlorhydrate fournit 12g de produit brut. Après cristallisation on obtient un produit fondant à 89-91°; R = 83 %.

Analyse

Chlore : subst : 0,0948g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 8,5 cm^3, soit 12,71 %
Azote : (HI + Kjeldahl) subst : 0,1284g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,77 cm^3
soit 5,21 % calculé N% 5,08 Cl% 12,90

5 Action de l'ammoniaque sur le sulfochlorure

4g de sulfochlorure traités par 10cm^3 d'ammoniaque au bain-marie bouillant une heure, fournissent, après filtration, lavage et deux cristallisations dans 100 cm^3 d'alcool; 3g de produit; F = 211-212°. (Aiguilles très légèrement beiges).

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl)

subst : 0,0831g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 6,54 cm^3, soit 10,68 %
calculé pour $C_{10}H_{12}N_2O_4S$ (M = 256) 10,93 %

Microanalyse du nitro-8 sulfonamido-5 tétraline

tr. :	C % 46,76	H % 4,66	N % 10,65
calc. :	46,87	4,68	10,93

6 Réduction du nitro-8 sulfonamido-5 tétraline

(nitro-8tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènesulfonamide 8)

sulfonamide nitré 3g, méthanol 45 cm^3, Nickel de 5g d'alliage.

Par hydrogénation catalytique, la réduction s'opère en 2 heures vers 60° sous 40 atmosphères. Après filtration du catalyseur et évaporation du solvant, on récupère un produit blanc verdâtre, qui, cristallisé dans 20 cm^3 d'alcool, fond à 208-210°.

Obtenu 2,2g peu soluble dans l'alcool, le méthanol ou l'éther, insoluble dans la ligroïne.

Dosage d'azote

subst : 0,1528g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 13,22 cm^3, soit 12,11 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

Mélangé avec le produit de départ F = 195-205°.

7 Acétylation de l'amino-8 sulfonamido-5 tétraline

1,8g d'amine F = 208-210°,

$(CH_3CO)_2O$ 10 cm^3.

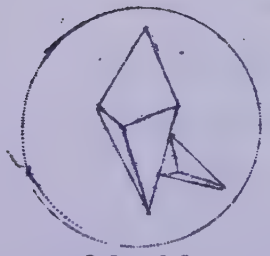
Après trois heures au bain-marie bouillant, on verse sur de la glace. Après une nuit de repos on filtre, lave et cristallise le précipité dans 150 cm^3 de méthanol. La poudre blanche obtenue (1,2g) est très peu soluble dans les solvants courants. F = 283-285°.

Dosage d'azote :

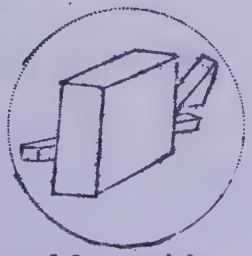
subst : 0,0372g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,74 cm^3, soit 10,31 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

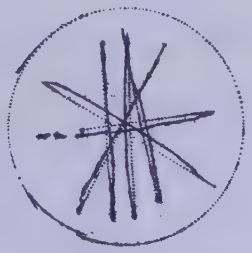
Aspects microscopiques



sulfochlorure nitré



sulfonamide nitré



sulfonamide aminé

dérivé acétylé

8 Sulfonation de l'acétylamino-5 tétraline

D'après MORGAN (68) la sulfonation se fait en-8 : 36g d'amine, F = 159-161°.
H_2SO_4 d = 1,84 45g.

Tout se dissout après 2 heures au bain-marie à 80°. On chauffe encore à 160° au bain d'huile pendant 35 minutes. Il y a prise en masse. On verse sur de la glace, filtre, lave à l'eau, puis à l'acétone.

Le produit sec pèse 26g ; il est insoluble dans les solvants habituels, soluble dans la soude et le carbonate en solution.

Dosage d'acidité (retour) Phénolphtaléine

subst. : 0,1337g-NaOH 6,09 cm^3, soit M = 219
calculé pour $C_{10}H_{13}NO_3S$ M = 227

Dosage d'azote

subst. : 0,1622g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 6,58 cm^3, soit 5,67 %
calculé pour M = 227 6,16 %
calculé pour $C_{10}H_{13}NO_3S$, H_2O 5,71 %

Nous avons obtenu par action de l'acide sulfurique sur l'acétylamino-5 tétraline un produit désacétylé et cristallisant avec une molécule d'eau. Ceci est en accord avec MORGAN.

Par action de 25 cm^3 d'anhydride acétique en présence de 10 cm^3 de pyridine sur 20g d'acide sulfonique à reflux 20 minutes, on obtient un produit soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques ; le produit blanchâtre obtenu est traité par Na_2CO_3 en solution aqueuse jusqu'à pH = 8. La solution est évaporée à sec au bain-marie, puis séchée à l'étuve à 135°. Obtenu 23g.

Remarque sur l'ensemble de ces deux opérations

En observant que la sulfonation de l'acétylamine s'accompagnait d'une désacétylation, nous avons essayé de sulfoner l'amino-5 tétraline. Le produit obtenu est le sulfate de celle-ci. Il faudrait sans doute chauffer

au-dessus de 160° (température à laquelle nous avons opéré) pour appliquer le Back prozess. En ce qui concerne l'acétylation ultérieure, la difficulté consiste à obtenir un produit débarrassé d'anhydride acétique et de pyridine sans lavage à l'eau. En effet l'acétylation du sel interne solubilise le dérivé sulfoné. Nous avons donc distillé la pyridine, secoué la solution sirupeuse obtenue avec du benzène. Le produit qui précipite est filtré, lavé au benzène, puis à l'alcool, enfin à l'éther. Le dosage d'azote de l'acide acétylamino-5 tétralinesulfonique-8 n'a pas été effectué, car si l'on cristallise le produit dans l'eau, on obtient un gel infiltrable. Nous avons donc traité directement le sel de sodium de l'acide sulfonique par PCl_5.

9 Action de PCl_5 sur l'acétylamino-5 tétralinesulfonate-8 de sodium.

20g de sulfonate de sodium, 20g PCl_5 sont malaxés au mortier. La pâte semi-liquide obtenue est chauffée une heure au bain-marie puis versée sur de la glace pilée. On extrait par 150 cm^3 de chloroforme. La couche organique lavée jusqu'à non-acidité, est séchée avec $CaCl_2$, puis distillée dans le vide, jusqu'à 30 cm^3. Une nuit au froid permet la cristallisation de 11g de produit marron. Une cristallisation dans 60 cm^3 de benzène fournit 7g F = 162-164°.

Analyse

Chlore : subst. : 0,C1284g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 11,11 cm^3, soit 12,28 %
Azote : subst. : 0,C652g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,23 cm^3, soit 4,79 %
calculé N % = 4,86 Cl % = 12,34 %.

Action de l'ammoniaque

Avec 1g de sulfochlorure on obtient un produit F = 278-282°.

Dosage d'azote

subst : 0,C813g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 6,05 cm^3, soit 10,43 %
calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

10 Réduction de la nitro-8 acétylamino-5 tétraline.

2g de produit nitré, 25 cm^3 de méthanol Nickel de 5g d'alliage Raney.
pression 30-40 atmosphères - Agitation 1h.30 avec chauffage à 60°. H_2 nécessaire : 0,574 litre; H_2 absorbé: 0,530 litre.
Après filtration du catalyseur, distillation de l'alcool et cristallisation du produit obtenu dans l'éthanol, on isole 1,1g d'aiguilles incolores. F = 153-155° Litt : F = 155° (58)
très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne, 0,3 g de produit traité par 2 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré fournit un produit incolore qui, séché à l'air, fond en se décomposant à 201-205°.

Dosage de chlore :

subst.: 0,0294g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 2,95 cm^3, soit 14,24 %

calculé pour $C_{12}H_{17}ClN_2O$ (M = 240,5) 14,76 %

11 Synthèse de Meerwein appliquée au produit précédent.

amine 1,1g; HCl concentré 5 cm^3;

Diazotation entre -10 et -5° par 0,3g $NaNO_2$ dans 0,6 cm^3 d'eau. On poursuit l'agitation 15 minutes. On verse dans 10 cm^3 d'acide acétique saturé de SO_2 en présence de 0,3g $CuCl_2$, $2H_2O$ et de 0,5g $MgCl_2$ anhydride. On chauffe à 30° au bain-marie. Après 40 minutes on verse sur de la glace. Le précipité floconneux est filtré, lavé, séché. Obtenu 0,3g F = 180-182°. Ce produit insoluble dans la soude concentrée à chaud n'a pas été identifié. Il est sans action sur l'aniline ou l'ammoniaque. Il s'agit sans doute du dérivé chloré correspondant, car il contient du chlore (Essai de Beilstein positif).

Par suite de la faible quantité de produit de départ dont nous disposions, cette opération n'a pas été reprise.

Conclusion

Nous avons, à l'aide de la suite d'opérations ci-dessus exposées, identifié l'acétylamino-5 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènesulfochlorure-8 que nous verrons être le produit principal de l'action de HSO_3Cl sur l'acétylamino-5 tétraline. Nous retrouverons ces produits dans le chapitre traitant de cette chlorosulfonylation.

-:-:-:-:-:-:-

B ACETYLAMINO-5 TETRALINE-7 SUBSTITUEE (Fig 8)

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1 Nitration de l'acétylamino-6 tétraline.

200g H_2SO_4 d = 1,84 contiennent en suspension 19g de tétrahydro-1-2-3-4 naphtylamine-6. On refroidit fortement dans un ballon à 3 tubulures et on ajoute un mélange nitrant contstitué par 8g HNO_3 d = 1,50 (82 %) et 8g H_2SO_4 d = 1,84. L'addition dure une heure. La température doit rester inférieure à 0°. Après une agitation de 20 minutes, on verse sur de la glace pilée, on filtre, on lave et on sèche le précipité obtenu. (31g). Quatre cristallisations dans 150 cm^3 d'alcool sont nécessaires pour obtenir 18g de produit fondant à 193-195° ; deux cristallisations sont évitées en lavant à fond le produit brut à l'alcool.

La littérature donne pour ce produit un point de fusion de 194-195°. (58)

2 Désacétylation du produit précédent.

On fait bouillir à reflux durant 5 heures 25cm^3 H Cl, 50 cm^3 d'alcool, 18g d'amine acétylée. On filtre à froid et on lave par un peu de benzène. On obtient un produit blanc-beige.

Obtenu 13,5g de chlorhydrate -

Dosage de chlore :

subst. : 0,0608g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 6,59 cm^3, soit 15,41 %

calculé pour $C_{10}H_{13}ClN_2O_2$ (M = 228,5) 15,53 %

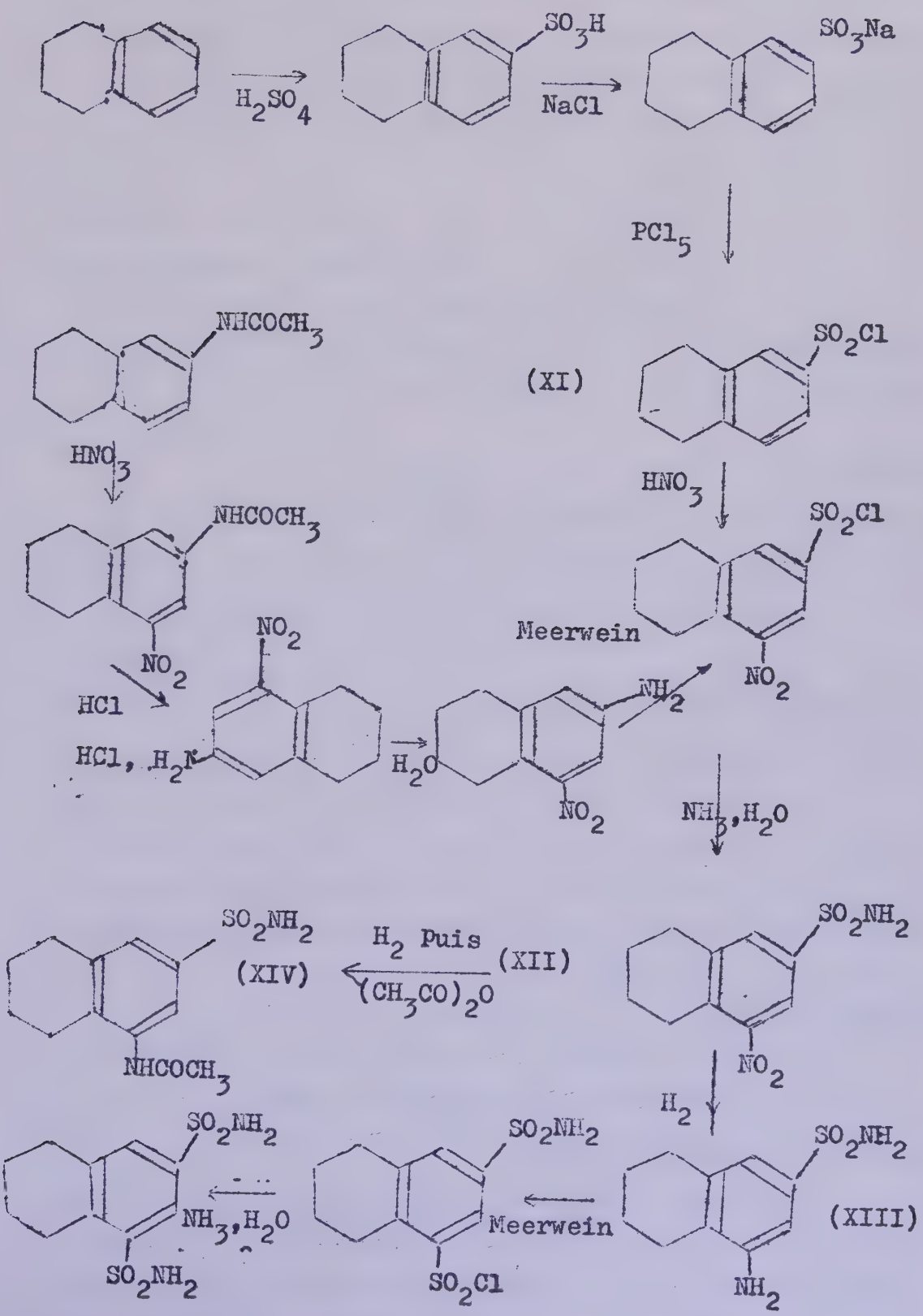
L'amine jaune-orange libérée par action de l'eau sur le chlorhydrate fond à 53-55°. La littérature donne 54-55°.(58).

3 Synthèse de Meerwein appliquée à l'amino-6 nitro-8 tétraline.

La diazotation est effectuée sur 11,5g de chlorhydrate par 65 cm^3 HCl concentré, 65g de glace, 3,4g $NaNO_2$ en solution dans 7 cm^3 d'eau. La température ne

Figure 8

-Acétylamino-5 tétraline 7 substituée -



dépasse pas 1°. Après agitation de 15 minutes, on filtre et on verse dans 150 cm^3 d'acide acétique saturé de SO_2 en présence de 2g $CuCl_2$, $2H_2O$. Une huile brune et dense apparaît rapidement avec dégagement gazeux abondant. On chauffe à 25° une heure et on verse sur de la glace. L'huile cristallise après un temps plus ou moins long. On filtre, on lave à l'eau glacée. Obtenu 14g brut R = 100 %. Produit très soluble dans le benzène. Insoluble dans la ligroïne.

Les 14g de produit brut sont traités par 50 cm^3 de benzène. La solution est lavée, séchée, évaporée à sec sous vide. On obtient 9g R = 65 %. Après 2 cristallisations dans 15 cm^3 de benzène-ligroïne (1 à 1) ou de tétrachlorure de carbone, on obtient 7g F = 66-67° R = 50 %

Analyse :

Azote : subst. : 0,0846g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,00 cm^3, soit 4,98 %

Chlore: subst. : 0,1204g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 11,01cm^3, soit 12,99 %

calculé pour $C_{10}H_{10}ClNO_4S$ (M = 275,5) N% 5,08

Cl% 12,90

4 Propriétés du sulfochlorure -

Action de l'aniline :

1,5g de sulfochlorure, 1,5g d'aniline, 15 cm^3 de benzène.

Le chlorydrate apparaissant est filtré, lavé à l'éther. Le filtrat évaporé à sec au bain-marie, est repris par HCl 2N. On filtre, lave et cristallise deux fois dans 15 cm^3 d'alcool. Obtenu 1,6g (aiguilles légèrement jaunes), F = 135-135,5°

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl) -

subst : 0,0784g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,6 cm^3, soit 8,22 %

calculé pour $C_{16}H_{16}N_2O_4S$ (M = 332) 8,43 %

Action de l'orthotoluidine :

Par un traitement identique à celui décrit ci-dessus, 2g de sulfochlorure réagissent avec 2g d'orthotoluidine dans 15 cm^3 de benzène pour fournir après 4 cristallisations dans 20 cm^3 d'alcool 1,4g F = 154-157°,

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl).

subst.: 0,0931g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 5,30 cm^3, soit 7,97 %

calculé pour $C_{17}H_{18}N_2O_4S$ (M = 346) 8,09 %

Action de l'orthochloraniline :

Il n'y a pas d'apparition de chlorhydrate. On chauffe deux heures au bain-marie et on traite par HCl 4N. Il y a cristallisation après 24 heures. On filtre, lave et cristallise deux fois dans 20 cm^3 d'alcool. 1,3g : F = 120-121°.

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl).

subst.: 0,1042g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 5,48 cm^3, soit 7,38 %

calculé pour $C_{16}H_{15}ClN_2O_4S$ (M = 366,5) 7,63 %

Action de l'ammoniaque :

Par action de NH_4OH I à I on obtient après lavage et filtration du précipité obtenu, un produit qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 190 -191°. Sans dépression de point de fusion avec la nitro-8 sulfonamido-6 tétraline décrite par Schroeter.

5 Autre mode de préparation de ce sulfonamide nitré :

a) tétralinesulfonate-6 de sodium (majamine),
tétraline fraîchement distillée 80g ;
H_2SO_4 d = 1,84 : 108g .

On chauffe avec une petite flamme jusqu'à 100°. Le mélange violacé devient homogène. Au bout d'une heure, une prise d'essai ne trouble plus l'eau. On refroidit vers 40° et l'on verse dans une solution saturée de chlorure de sodium. La majamine est relarguée. On filtre, on lave à l'eau salée, on cristallise le produit dans 4 fois son poids d'eau. Le produit, séché à l'air, puis 3 heures à l'étuve à 120°, se présente sous forme de paillettes brillantes.

Obtenu 130 à 150g.

b) tétralinesulfochlorure-6 :

100g de sulfonate sont triturés avec 50g PCl_5. Le mélange semi-liquide obtenu est laissé une heure au bain-marie puis versé sur de la glace pilée. On filtre, lave et sèche à l'air. Par extraction éthérée, décantation et séchage avec $CaCl_2$ de la couche organique, puis évaporation sous vide du solvant, on obtient 87g de sulfochlorure.

F = 59-61° ; Litt. : 58-60° (58)

sulfonamide (action de l'ammoniaque à 10 %).

F = 134-136° (alcool) ; Litt. : F = 135° (58)

c) Nitration du tétralinesulfochlorure-6 :

Nous avons essayé la méthode employée par Vesely pour nitrer les méthylnaphtalènesulfochlorures. La concentration de l'acide nitrique utilisé par l'auteur est trop faible en série tétrahydronaphtalénique. Aussi, avons-nous été amené à utiliser HNO_3 d = 1,52. (99,5 %) - 25g de sulfochlorure sont ajoutés par petites fractions à 72g HNO_3 d = 1,52, sous agitation vers C°. La température ne dépasse pas 10° et le sulfochlorure passe en solution. On verse sur de la glace pilée après 25 minutes. La masse gommeuse obtenue est extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée, séchée avec $CaCl_2$, puis le solvant est évaporé. On obtient une huile ambrée : 30g.

Analyse :

Azote : (HI + Kjeldahl).

subst. : 0,1155g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,48 cm^3, soit 4,21 %

Chlore : subst. : 0,1378g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 12,6 cm^3, soit 12,98 %

calculé pour $C_{10}H_{10}ClNO_4S$ (M = 275,5) N% 5,08

Cl% 12,90

$n_D^{21} = 1,5782$; $d_{21}^4 = 1,4021$.

R_M trouvée : 65,216 ; R_M calculée : 63,089.

Un essai de distillation a montré une décomposition brutale à 150-155° sous 1mm.

Etude de la décomposition du dérivé nitré :

En tube scellé sous vide, 1,1198g de nitrosulfochlorure est chauffé 1 heure 30 à 205° au bain-marie. Dès 150° il y a décomposition. La masse jaune-d'or devient noirâtre.

Volume de gaz : 48,2 cm^3 sous 760mm Hg à 0°

Prise de 14,8 cm^3 : 11,3 cm^3 sont absorbés par NaOH

Le gaz résiduel décolore $KMnO_4 + H_2SO_4$. Dosage de chlore sur la prise initiale : 7,9mg Cl^-.

Forte odeur HCl, SO_2.

Etude de la nitration du tétralinesulfochlorure-6 :

- avec l'acide nitrique de densité 1,475 préconisé par Vesely, et à 0° : le produit de départ est retrouvé inchangé et caractérisé par son amide F = 135°.
Litt : 135° (58).

- 70g d'acide nitrique de densité 1,52 sont ajoutés à 21g de sulfochlorure en suspension dans 50g d'acide sulfurique concentré. La température ne dépasse pas 10°. Après deux heures d'agitation, le sulfochlorure passe entièrement en solution et un repos de 10 minutes permet à l'émulsion de se séparer en deux couches, dont la supérieure est jaune-foncé. On décante et on verse sur de la glace pilée la couche supérieure. On extrait à l'éther. On lave, sèche avec $CaCl_2$ la solution éthérée, Le solvant est évaporé. On obtient un liquide ambré : 24g .

- en solution dans l'acide acétique glacial à 0°. Le sulfochlorure traité par HNO_3 d = 1,52 est retrouvé inchangé.

- en nitrant 41g de sulfochlorure dans l'acide acétique par un mélange sulfonitrique composé de 50 cm^3 H_2SO_4 d = 1,84 et 50 cm^3 HNO_3 d = 1,52, puis en traitant le produit brut comme indiqué ci-dessus, on obtient 46g d'huile ambrée.

d) Traitement des huiles obtenues :

Nous avons traité par l'ammoniaque, séparément, une partie aliquote des huiles obtenues. Il y a toujours

échauffement intense et prise en masse. Après un chauffage complémentaire au bain-marie une heure, on filtre, lave à l'eau, sèche. Le rendement brut est voisin de 95 %. Par deux cristallisations dans 5 parties d'alcool, on obtient un produit fondant à 189-191°. Rendement 80 %. Une cristallisation est évitée en lavant le produit à l'éther.

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl).

subst. : 0,1600g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 12,60 cm^3, soit 11,02 %

calculé pour $C_{10}H_{12}N_2H_4S$ (M = 256) 10,93 %

Les filtrats alcooliques et éthérés, évaporés à sec et cristallisés dans le benzène fondent à 139-145° ; R = 8-10 %. De nouvelles cristallisations fournissent le produit F = 189-191° avec un très mauvais rendement.

Le produit fondant à 189-191° ne donne pas de dépression de point de fusion avec le nitro-8 sulfonamido-6 tétraline préparé selon Schroeter. (58)

e) Obtention du nitro-8 tétraline sulfochlorure-6 à partir de cette huile :

Si à la solution éthérée, lavée et séchée, on ajoute au fur et à mesure de l'évaporation de l'éther, de la ligroïne que l'on évapore jusqu'à obtention d'un sirop épais, et que l'on amorce par un germe de sulfochlorure obtenu lors de la synthèse de Meerwein, il y a prise en masse, après deux à trois heures au froid. Le produit filtré, cristallisé dans un mélange benzène-ligroïne (1 à 10) fond à 66-67°. Rendement 75 %.

Sulfonamide : F = 189-191° (alcool).

Le filtrat ligroïnique évaporé redonne encore un peu de sulfochlorure.

Traité par NH_4OH le dernier filtrat fournit un sulfonamide fondant à 135-145°.

Il se formerait donc lors de la nitration du 6 tétralinesulfochlorure, quel que soit le solvant ou le mélange nitrant utilisé, au moins deux isomères. L'un en

quantité assez faible que nous n'avons pas réussi à isoler, l'autre dans des proportions de l'ordre de 85 à 90 % le nitro-6 tétralinesulfochlorure-8.

Traités par l'ammoniaque, on obtient dans le premier cas un produit fondant mal qui contient vraisemblablement un peu du composé abondant et le nitro-5 tétralinesulfochlorure-6.

En effet, le nitro-7 tétralinesulfochlorure-6 a été obtenu ainsi que son amide. Ils ne correspondent pas au produit litigieux.

6 Réduction du nitro-8 sulfonamido-6 tétraline :

Après un essai infructueux de réduction par l'acide acétique et le fer (l'amine obtenue ne s'extrait pas des boues ferriques) nous avons réduit le sulfonamide nitré par hydrogénation catalytique.
6g de sulfonamide ; 60 cm^3 de méthanol ; Nickel de 5g d'alliage ; H_2 nécessaire : 1,575litre ; H_2 absorbé (à 0°) : 1,58 l.

L'absorption se fait en deux heures vers 50° sous 40 atmosphères. Le nickel est filtré, l'alcool est évaporé. L'amine est cristallisée dans l'alcool à 80 %.

Obtenu 4,6g, F = 158-160° (Aiguilles incolores).

Dosage d'azote :

subst. : 0,0822g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 7,13 cm^3, soit 12,14 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

Propriétés du sulfonamide :

Soluble dans les bases concentrées.
peu soluble dans l'éther et les solvants non polaires.

a) Dérivé benzoylé

Préparé selon la méthode de Schotten-Baumann par action sur l'amine de chlorure de benzoyle en présence de soude. Le précipité apparaît après 10-15 minutes d'agitation. Il est assez soluble dans l'alcool.
F = 267-269° (eau-alcool).

Dosage d'azote :

subst. : 0,1124g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 6,63 cm^3, soit 8,26 %

calculé pour $C_{17}H_{18}N_2O_3S$ (M = 330) 8,48 %

b) Dérivé acétylé

1g d'amine 1g d'anhydride acétique

Il y a dissolution immédiate et prise en masse aussitôt après. On filtre, lave, sèche, cristallise dans 7 cm^3 d'alcool. Obtenu 1,2g; F = 221-223° (paillettes incolores).

Dosage d'azote :

subst. : 0,0650g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,82 cm^3, soit 10,38 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

Il faut noter que si on opère l'acétylation de l'amine en chauffant au bain-marie une heure, on obtient un produit incolore fondant à 166-169°. Ce produit non identifié, a un pourcentage d'azote correspondant à un dérivé polyacétylé.

Dosage d'azote :

subst. : 0,0879g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,84 cm^3, soit 7,71 %

calculé pour : $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44% (monoacétylé)
$C_{14}H_{18}N_2O_4S$ (M = 310) 9,03% (diacétylé)
$C_{16}H_{20}N_7O_5S$ (M = 352) 7,95% (triacétylé)

C) Chlorhydrate

Par action du gaz chlorhydrique sec sur la solution éthérée de l'amine, on obtient un produit rose.

F = 225-227° (dec.).

Analyse :

Chlore : subst : 0,1008g - $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 9,6 cm^3, soit 13,52 %

Azote : subst : 0,1241g - H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 9,3 cm^3, soit 10,49 %

calculé pour $C_{10}H_{15}ClN_2O_2S$ (M = 262,5) Cl% 13,52
N% 10,66

d) Synthèse de Meerwein appliquée à cet aminosulfonamide

3,8g d'amine sont diazotés dans 25 cm^3 HCl concentré par 1,21g $NaNO_2$ dans 2,4 cm^3 d'eau, entre-10 et-5°. La solution du sel de diazonium filtrée, est versée dans un mélange contenant 60 cm^3 d'acide acétique saturé de SO_2, 1g $CuCl_2$, $2H_2O$, 1g $MgCl_2$ anhydre. On chauffe rapidement à 30°. Un précipité apparaît au bout d'une heure d'agitation. On verse sur de la glace, on filtre, on lave, on sèche. Produit brut : 4g.

Une cristallisation dans 100 cm^3 de benzène fournit un produit très soluble dans l'éther et les bases concentrées.

F = 181-184°. Obtenu 3g.

Analyse

N : subst. : 0,0932g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,02 cm^3, soit 4,53 %

Cl : subst. : 0,0977g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 7,80 cm^3, soit 11,34 %

Calculé pour $C_{10}H_{12}ClNO_4S_2$ (M = 309,5) Cl% 11,40
N% 4,52

Sulfonamide :

1g de ce sulfochlorure traité par l'ammoniaque 1 à 1 durant une heure au bain-marie donne 0,8g d'amide F = 260-263°. Après cristallisation dans 2 cm^3 d'alcool, on obtient 0,6g ; F = 261-263° de tétralinedisulfonamide-5-7.

Dosage d'azote

subst. : 0,1064g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 7,30 cm^3, soit 9,42 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_4S_2$ (M = 290) 9,65 %

7 - Pour compléter ce travail expérimental, et afin d'appuyer nos assertions quant aux positions occupées par le groupement $-NO_2$ lors de la nitration des sulfochlorures-5et-6 de la tétraline, nous avons préparé les sulfonamides nitrés correspondants selon la méthode de Schroeter.

Sulfonation des nitro-5 et-6 tétralines

(13g de nitro-5 et-6 tétralines-(mélange 1 à 1)
(57,5g oléum à 10 % (H_2SO_4 conc. 45g, oléum 60 % 12,5g)

On chauffe deux heures au bain d'huile à 100° puis on verse sur de la glace. On rajoute 27g NaCl qui relarguent le sel de sodium des acides nitrosulfoniques formés. Par cristallisation du précipité filtré (et lavé à l'éther pour éliminer les nitrotétralines restantes) dans 10 parties d'eau, on obtient le nitro-6 tétraline-sulfonate-8 de Na (7g) qui est peu soluble. Par évaporation du filtrat, on obtient presque exclusivement le nitro-5 tétralinesulfonate-7 de Na (8g).

- Par traitement séparé des sels de sodium par PCl_5 puis par action de l'ammoniaque sur la pâte formée, on obtient les sulfonamides correspondants. Deux cristallisations sont nécessaires pour avoir

4g, F = 189-191° ; nitro-8 sulfonamido-6 tétraline.

5g, F = 213-214° ; nitro-7 sulfonamido-5 tétraline.

La littérature donne respectivement F = 189° et F = 211-212° (58).

Ces produits préparés par sulfonation de dérivés nitrés ne présentent pas de dépression de point de fusion avec les produits préparés par nitration de dérivés sulfonés.

Conclusion

Les réactions décrites ci-dessus nous ont permis

a) d'étudier la nitration du tétralinesulfochlorure-6 ,

b) de préparer par voie indirecte l'acétylamino-8 tétraline-sulfonamide-6 .

c) de traiter selon Meerwein un amino-sulfonamide pour obtenir un sulfonamide-sulfochlorure.

C - ACETYLAMINO-6 TETRALINE-7 SUBSTITUEE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1 - Nitration de l'acétylamino-6 tétraline

Selon les indications de Schroeter nous avons opéré en milieu acétique en laissant la température monter jusqu'à 45°.

CH_3COOH 20 cm^3 ; acylamine 30g ;

mélange nitrant (HNO_3 d = 1,40 (65 %) 14 cm^3.
(H_2SO_4 d = 1,40 (50 %) 10 cm^3.

Après 30 minutes d'agitation à 40° on verse sur de la glace pilée. Le produit filtré, lavé à fond, est cristallisé dans 120 cm^3 d'alcool. Obtenu 12g F = 130-134°. Une nouvelle cristallisation dans 75 cm^3 d'alcool fournit 5g, F = 134-136°. Litt. : 134-135° (58).

2 - Désacétylation du nitro-7 acétylamino-6 tétraline

5g d'amine, HCl 10 cm^3, éthanol 20 cm^3.

Reflux 25 minutes. On verse ensuite dans 100 cm^3 d'eau et on filtre le précipité orangé. Une cristallisation dans 15 cm^3 d'alcool achève la purification.

3,6g obtenus; F = 125-128°; Litt.: 125-127° (58)

0,4g de produit dissous dans l'éther, traité par HCl gazeux fournit 0,5g de chlorhydrate blanc-rose : F = 155-160° (déc). Ce chlorhydrate libère l'amine par simple action de l'eau.

Dosage de chlore

subst.: 0,0497g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 5,4 cm^3, soit 15,42 %

calculé pour $C_{10}H_{13}ClN_2O_2$ (M = 288,5) 15,53 %

3 - Synthèse de Meerwein appliquée à l'amine précédente

3g d'amine, 10 cm^3 HCl, 10g de glace pilée, sont traités en une seule fois par $NaNO_2$, en refroidissant vers 0°. La solution claire obtenue est filtrée et

- Acétylamino-6 tétraline -7 substituée -

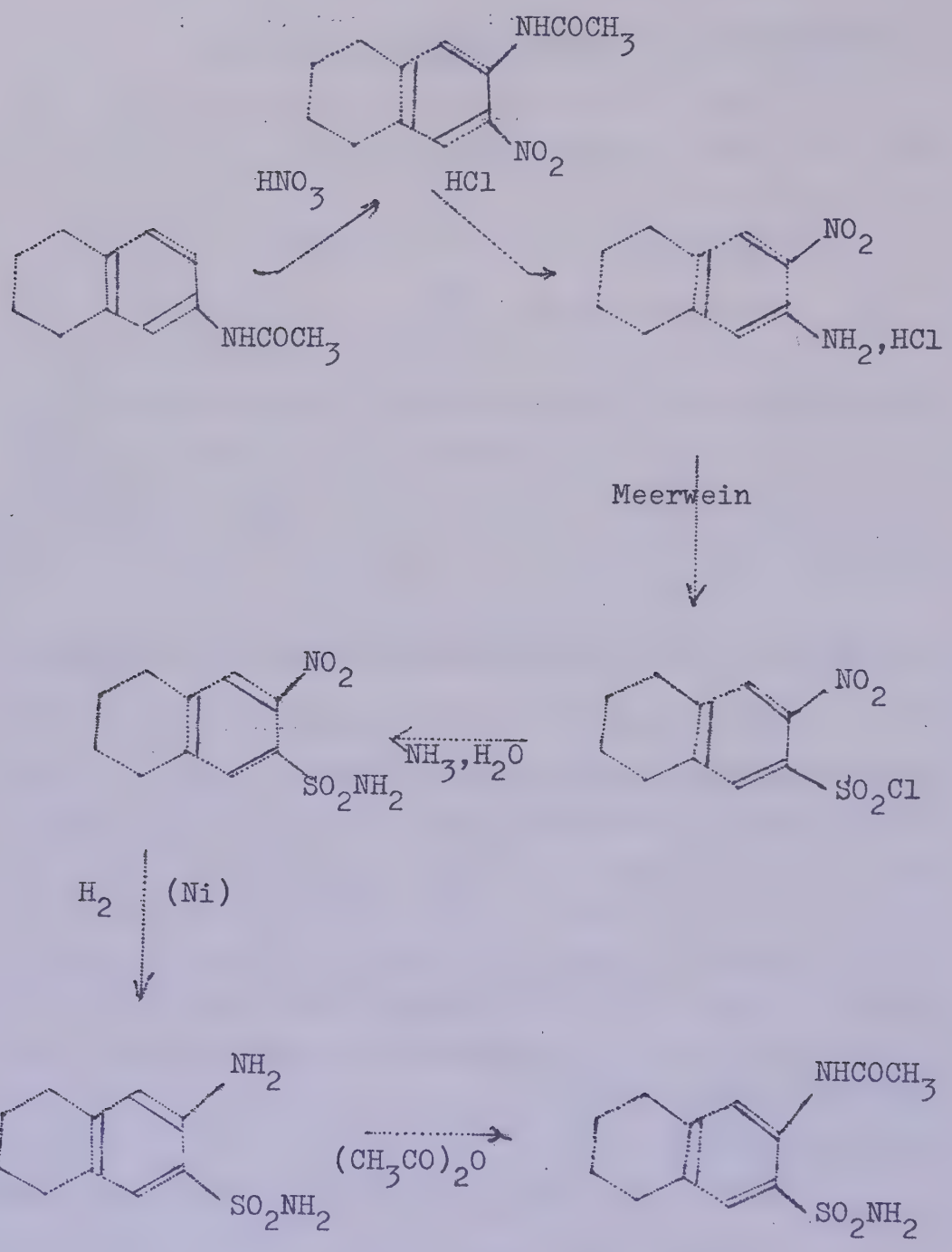


Figure 9

versée dans 55 cm^3 d'acide acétique saturé de SO_2 en présence 2g $CuCl_2$, $2H_2O$. Le dégagement gazeux est abondant et la température monte à 27°. Un précipité apparaît au bout de 10 minutes ; on verse, après 35 minutes d'agitation, sur de la glace pilée. Après filtration, lavage, séchage à l'air, 3,2g de produit jaune en feuillets sont obtenus ; F = 113-115°.

Analyse

Chlore : subst. : 0,0697g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 6,4 cm^3, soit 13,03 %

Azote (HI + Kjeldahl)

subst : 0,1021g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,63 cm^3, soit 4,95 %

calculé pour $C_{10}H_{10}ClNO_4S$ (M = 275,5) Cl% 12,90 ; N% = 5,08

Une nouvelle cristallisation dans 10 cm^3 d'un mélange benzène-ligroïne (4/6) fournit 3g : F = 115-116°,5 ; R = 74 %.

Une opération identique portant sur 5,2g d'amine a fourni 6g de produit brut et 4,8g de sulfochlorure :
F = 115-116°5 ; R = 80 %.

Analyse

Chlore : subst. : 0,0991g-$AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 8,95 cm^3, soit 12;82 %

Azote : subst. : 0,1004g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,54 cm^3, soit 4,93 %

calculé Cl% 12,90 ; N% 5,08

4 - Nitro-7 sulfonamido-6 tétraline

2g de sulfochlorure sont traités par 10 cm^3 d'ammoniaque concentréeau bain-marie bouillant, durant une heure et fournissent, après filtration, lavage, séchage, et cristallisation dans 10 cm^3 d'alcool, 1g de produit.

Aiguilles légèrement jaunes, F = 168-170°.

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl).

subst. : 0,1640g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 12,73 cm^3, soit 10,86 %

calculé pour $C_{10}H_{12}N_2O_4S$ (M = 256) 10,93 %

5 - Réduction du dérivé précédent

2g de sulfonamide nitré, Nickel de 5g d'alliage 70 cm^3 de méthanol.

Absorption en 3 heures de 550 cm^3 H_2 à 60°. Quantité théorique : 500 cm^3. Après filtration, distillation de l'alcool et cristallisation dans un mélange eau-alcool, on obtient de longues aiguilles incolores.

R = 57 %, F = 167-169°.

Mélangé avec le produit de départ, F = 150-155°.

Dosage d'azote

subst.: 0,0990g - H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 8,65 cm^3, soit 12,24 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

6 - Acétylamino-7 sulfonamido-6 tétraline

amine F = 167-169°, 1g $(CH_3CO)_2O$, 5 cm^3 de benzène.

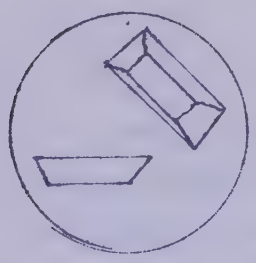
Reflux une heure au bain-marie. Après filtration et cristallisation dans 5 cm^3 d'alcool on obtient un produit qui fond à 190-192°.

Dosage d'azote

subst.: 0,1223g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 8,98 cm^3, soit 10,27 %

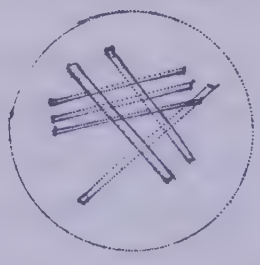
calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %.

Examen microscopique

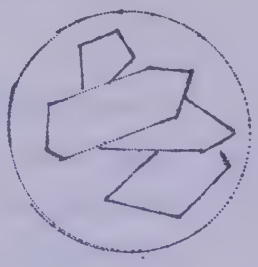


sulfochlorure nitré

sulfonamide nitré



sulfonamide aminé



dérivé acétylé

D - ACETYLAMINO-6 TETRALINE-8 SUBSTITUEE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1-Obtention du tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènesulfochlorure-5

132g de tétraline sont ajoutés à 500g de chlorhydrine sulfurique refroidie entre -5 et -10°. L'addition dure 2 heures.

On verse sur de la glace pilée après une heure d'agitation à la température ambiante. Il se forme une huile qui cristallise en 15-20 minutes ; on filtre, on lave, on sèche à l'air ; obtenu 250g brut. Il s'agit du mélange de tétralinesulfochlorures-5 et-6.

Par ébullition à reflux avec 250 cm^3 d'eau, les sulfochlorures précédents sont transformés en un mélange d'acides sulfoniques-5 et-6. On réduit sous vide la solution à 150 cm^3. Le sirop obtenu est versé dans 350 cm^3 de chloroforme bouillant. Au refroidissement, apparaissent 165g d'un produit violacé qui perd une molécule d'eau à 100-103°. Une nouvelle cristallisation dans 400cm^3 de chloroforme fournit 65g de produit qui sont séchés à l'étuve à 130°, 2 heures. Il s'agit de l'acide tétralinesulfonique-5.

Le chloroforme de cristallisation traité par NH_4OH libère le tétralinesulfonate-6 d'ammonium insoluble. Obtenu après filtration et séchage 77g.

L'acide tétralinesulfonique-5 (65g) traité une heure au bain-marie par PCl_5 (105g), fournit une pâte qui est versée sur de la glace pilée. On filtre, lave et sèche le produit obtenu (76g).

Une cristallisation dans la ligroïne (100 cm^3) fournit 31g de tétralinesulfochlorure-5 , F = 69-70°.
Litt.: 70,5° (58) (68) .

2- Nitration de ce sulfochlorure

10g de sulfochlorure en suspension dans 25g H_2SO_4 d = 1,84 (96 %) sont refroidis à -5°. On ajoute

-Acétylamino-6 tétraline-8 substituée-

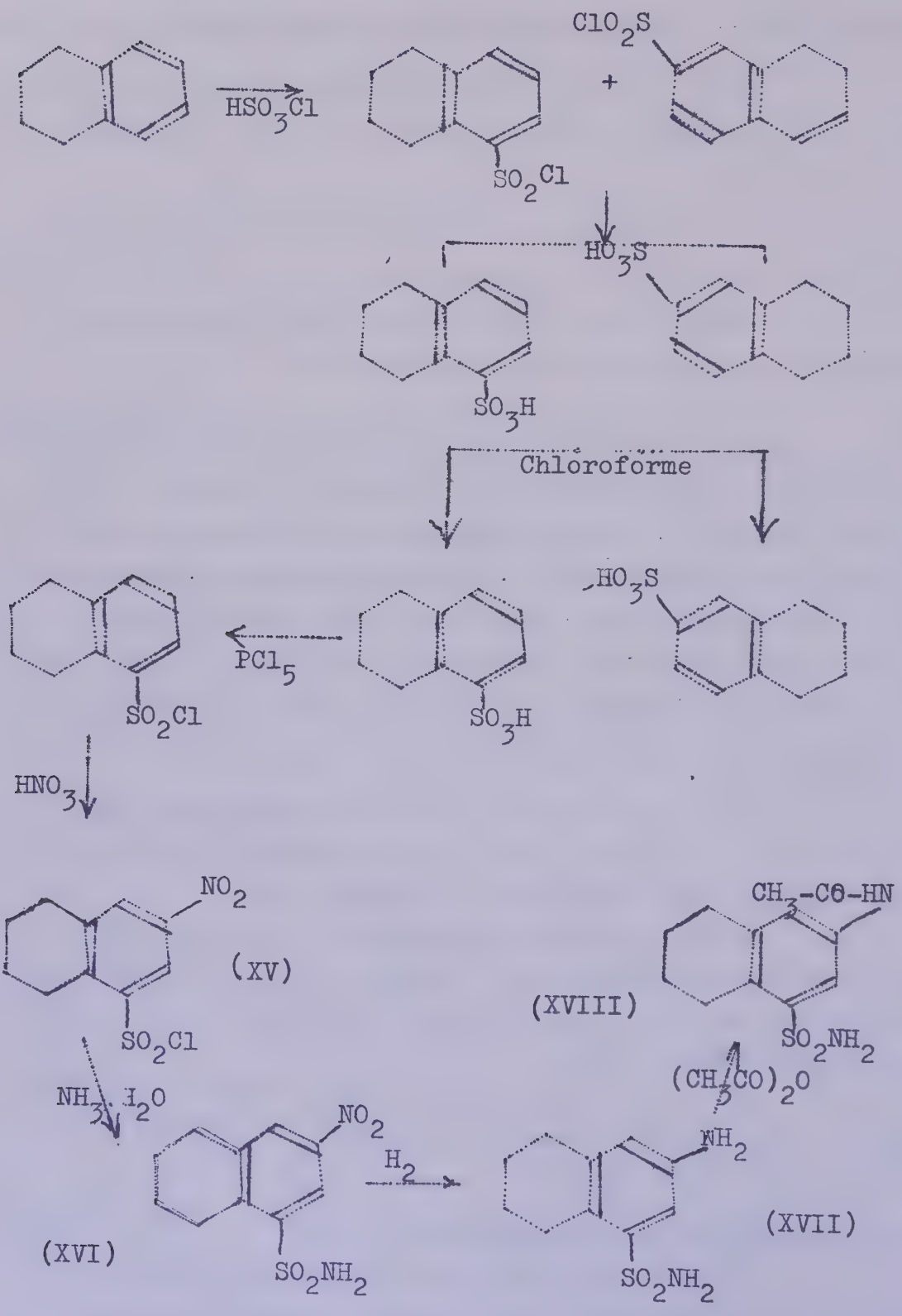


Figure IO

sous agitation 25g HNO_3 d = 1,49 (89 %). La température monte à 5°. On continue à agiter une heure à la température ambiante après l'addition. Au repos il se forme 2 couches que l'on verse sur de la glace pilée. La gomme formée est extraite à l'éther. La solution éthérée, lavée et séchée, est évaporée à 100 cm^3. On obtient 10g de produit jaune F = 85-87°.

Une cristallisation dans 100 cm^3 d'éther fournit 7g, F = 85-87°5.

Cryoscopie : 0,1069g. subst.

6,1728g C_6H_6 $\Delta t = 0,32$ soit 272,3 = M

calc : 275,5

Analyse :

Azote (HI + Kjeldahl):

subst.: 0,1852g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 6,50 cm^3, soit 4,92 %

Chlore : subst.: 0,1408g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 13 cm^3, soit 13,11%

calculé pour $C_{10}H_{10}ClNO_4S$ (M = 275,5) N% 5,08

Cl% 12,90

3 - Action de l'ammoniaque sur le sulfochlorure nitré

Une autre opération portant sur 20g de sulfochlorure est traitée, aussitôt après nitration et décantation de la couche organique supérieure se formant au repos, par 40 cm^3 d'ammoniaque 1 à 1, au bain-marie une heure. Il y a échauffement violent et prise en masse du produit dans les dix première minutes. On filtre à froid, on lave et on sèche le précipité. Obtenu 15g brut.

Cristallisés dans 200 cm^3 d'alcool, 15g fournissent 12,8g, F = 206-208°. Une nouvelle cristallisation donne un produit fondant à 213-214°, qui correspond à la nitro-6 sulfonamido-8 tétraline de Schroeter (58)

Analyse

Azote : subst : 0,1216g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 9,49 cm^3 soit 10,93 %

calculé pour $C_{10}H_{12}N_2O_4S$ (M = 256) 10,93 %

4 - Action des amines sur le nitro-7 tétraline sulfochlorure-5

Aniline : 1g de sulfochlorure, 1g d'aniline, 10 cm^3 d'éther

Un précipité de chlorhydrate se forme immédiatement. On le filtre et on laisse évaporer la solution à l'air. La gomme obtenue, reprise par HCl N cristallise. On filtre et lave à l'eau. La poudre très peu soluble dans l'alcool et l'éther est cristallisée dans 25 cm^3 d'alcool. 1,2g brut, F = 185-189° fournit 0,9g, F = 188,5-191°

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl).

subst. : 0,0810g-H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,83 cm^3, soit 8,35 %

calculé pour $C_6H_{16}N_2O_4S$ (M = 332) : 8,43 %

Métachloraniline

Dans des conditions identiques on traite 1,5g de méthachloraniline par 1g de sulfochlorure dans 10 cm^3 d'éther. Obtenu brut : 0,8g.
Cristallisation dans 12 cm^3 d'alcool à 60 %. Obtenu 0,6g, F = 159°5-161°.

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl).

subst. : 0,0615g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,28 cm^3, soit 7,40 %

calculé pour $C_{16}H_{15}ClN_2O_4S$ (M = 366,5) 7,64 %

5 - Action de KHF_2 sur le sulfochlorure nitré

1,4g de sulfochlorure est traité par 15 cm^3 de KHF_2 à 20 % une heure à reflux. On verse à froid dans 100 cm^3 d'eau. On filtre, lave, et cristallise dans 25 cm^3 d'alcool à 50 %. Deux cristallisations sont nécessaires. 1,1g d'aiguilles jaune pâle, F = 103-104°.

Dosage d'azote

subst. : 0,0731g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,81 cm^3, soit 5,31 %

calculé pour $C_{10}H_{10}FNO_4S$ (M = 259) 5,40 %

6 - Réduction du nitro-6 tétralinesulfonamide-8
(ou nitro-7 tétralinesulfonamide-5).

Dérivé nitré 8,4g; CH_3OH 80 cm^3; Nickel de 5g d'alliage.
Pression 50 atm. H_2 nécessaire 2,2 litres H_2 absorbé 1,8 litre à 0°. Les deux tiers s'absorbent à la température ordinaire en 30 mm. Le tiers restant, à 60° en 3 heures. On extrait de l'autoclave à chaud, on filtre le catalyseur et on évapore le solvant à 50 cm^3. Brut : 8,1g. Le produit obtenu est cristallisé dans 250 cm^3 d'alcool. F = 187-188,5° 7,5g. Les très fines aiguilles obtenues s'agglomèrent en feuillets. Une nouvelle cristallisation dans 25 parties d'alcool fournit avec un rendement de 80 % un produit qui fond à 189°.

Analyse

Azote: subst. : 0,0664g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 5,83 cm^3, soit 12,29 %
calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

Microanalyse

	C	H
% calc.	53,09	6,19
% trouvé.	52,88	6,23

7 - Acétylation du produit précédent

Amine 1,5g; 10 cm^3 de benzène; $(CH_3CO)_2O$ 2 cm^3

Reflux léger 10 minutes. Puis une nuit de repos. On filtre le produit obtenu. Une cristallisation dans 10 cm^3 d'alcool fournit 1,4g d'amine acétylée F = 261-263°.

Dosage d'azote

subst.: 0,0600g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,43 cm^3, soit 10,33 %
calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

Conclusion

La suite d'opérations exposée dans ce paragraphe a permis d'isoler l'acétylamino-6 tétralinesulfochlorure-8.

Remarque :

Nous avions envisagé de préparer le tétraline-sulfochlorure-5 en appliquant la méthode de Meerwein à l'amino-5 tétraline. Bien que variant la méthode de diazotation (1), et la méthode de décomposition du sel de diazonium, nous n'avons obtenu qu'un mélange de chloro-5 et d'hydroxy-5 tétraline.

En effet, on recueille par distillation :

a) Eb_1 = 98-101° insoluble dans la soude, chloro-5 tétraline

n_D^{21} = 1,555 ; litt : n_D^{13} = 1,5650 ; Eb_{12} = 118° (81)

d_{21} = 1,1170 ; litt : d_{20}^{20} = 1,1290

R_M trouvé 46,27 ; calculé 47,45 .

b) Eb_1 = 101-107°, F = 68° Paillettes incolores (Ligroïne).

Litt.: Eb_2 = 102-104° ; F = 70° ; pour l'hydroxy-5 tétraline

Microanalyse

	C	H	
%tr	81,08	8,11	
%calc	80,53	8,08	pour $C_{10}H_{12}O$ (M = 148)

Par action de la chlorhydrine sulfurique sur le dérivé chloré nous avons obtenu :

- un acide chloro-tétraline sulfonique.
- un chloro-tétralinesulfochlorure F = 83-84°

(sulfonamide F = 202-204°, métachloranilide F = 254-257°)

-:-:-:-:-:-

(1) Nous n'avons jamais essayé de diazoter en milieu anhydre.

III - ACTION DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE SUR L'ACETYLAMINO-5 TETRALINE

Nous avons fait agir HSO_3Cl sur l'amine acétylée à diverses températures et avons obtenu des acétylaminosulfochlorures.

Ces acétylaminosulfochlorures ont été identifiés grâce aux réactions décrites dans le paragraphe II.

1 - Opération à 0 -20°

9g d'amine (1/20 mole) sont additionnés à 30g de chlorhydrine (¼ mole) sous agitation et refroidissement. La température ne dépasse pas -5°. On agite encore une heure à la température ambiante. Après un repos d'une nuit, on extrait par deux fois 80 cm^3 de chloroforme, après avoir versé sur de la glace pilée. La solution chloroformique est lavée, séchée avec du sulfate de sodium et évaporée sous vide. On obtient 7g d'une cire non cristalline.

Dosage des absorbeurs : 0,033 mole HCl
Mis en jeu : 0,05 mole .

2 - Opération à 25 -30°

L'addition de 18g d'amine (1/10 mole) se fait en maintenant le milieu réactionnel au-dessous de 5°. On agite ensuite 3 heures au bain d'huile à 30°. On verse sur de la glace pilée. La gomme formée est extraite par 200 cm^3 de chloroforme. La solution chloroformique, lavée à l'eau glacée, séchée avec $CaCl_2$ puis évaporée sous vide ne fournit que 15g de cire sans tendance à la cristallisation.

Dosage des absorbeurs : 0,05 mole HCl
Mis en jeu : 0,1 mole .

Lors de ces deux opérations, le mélange réactionnel est coloré en rouge. Les eaux-mères conservent cette couleur. La cire obtenue est soluble dans la soude, l'ammoniaque. Un traitement à la soude suivi d'une évaporation à sec au bain-marie fournit un produit brun foncé cireux, non cristallin.

3 - Opération à 60°

20g d'amine acétylée en solution dans 75 cm^3 de chloroforme sont introduits dans 58g de chlorhydrine sulfurique. La température est maintenue entre-5 et 10°. L'addition dure 15 minutes. On chauffe ensuite 3 h à 58-60°.

Dosage des absorbeurs : 0,098 mole HCl

Mis en jeu : 0,108 mole.

Après avoir versé sur de la glace pilée, on extrait par 150 cm^3 de chloroforme puis par 150 cm^3 d'éther. Les solutions organiques lavées, séchées, évaporées fournissent respectivement 9,7g (F = 151-156°) et 5,5g (F = 134-137°). Chaque fraction fournit respectivement :

après 3 cristallisations dans 50 cm^3 de benzène : 8g

F = 162-164° sans dépression de point de fusion avec l'acétylamino-5 tétralinesulfochlorure-8.

après 2 cristallisations dans 40 cm^3 d'éther 4,5g F = 136-138°

Rendements : en isomère 5-8 33 %

en isomères 5-x 18 %.

4 - Opération à 60 -65°

38g d'amine (1/5 mole) sont additionnés à 116g de chlorhydrine (1 mole) en une heure et en maintenant la température entre -5° et 2°. On chauffe ensuite sous agitation 2h30 à 65°. On verse sur de la glace pilée. Le précipité obtenu est filtré, puis lavé. Le produit qui était cristallin devient gommeux. Obtenu 81g de gomme humide.

a) Extraction éthérée

La solution éthérée est lavée, séchée, évaporée. Elle fournit 12g de produit F = 135-141°. Cristallisé dans 55 cm^3 de benzène, le produit fond à 138-148°.

Analyse

Azote : subst.: 0,1295g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,58 cm^3, soit 4,95 %

Chlore : subst.: 0,1138g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 10,3 cm^3, soit 12,31 %

calculé pour $C_{12}H_{14}ClNO_3S$ (M = 4,86) 12,34 %

Sulfonamide

Par action de l'ammoniaque concentrée, au bain-marie bouillant, on obtient un produit insoluble dans les solvants habituels. F = 295-299° (Bloc Maquenne)

Dosage d'azote

subst.: 0,0750g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 5,76 cm^3, soit 10,76 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

Sulfofluorure

1,9990g de sulfochlorure est traité par 20 cm^3 de KHF_2 à 25 % durant 2 heures à reflux. Après filtration, lavage du précipité et séchage, on cristallise dans 15 cm^3 d'alcool.

1,8g; F = 175-177° fond mal.

Les eaux-mères étendues à 1 000 cm^3 sont dosées potentiométriquement. Elles contiennent 215,84 mg de chlorures (mis en jeu 245,7 mg)

Dosage de fluor

subst.: 0,2428g, $Th(NO_3)_4$ 5,90 cm^3, soit 7,53 %

calculé pour $C_{12}H_{14}FNO_3S$ (M = 271) 7,01 %

b) Extraction à l'acétone

Le produit insoluble dans l'éther, est repris par 250 cm^3 d'acétone. On évapore la solution acétonique sous vide jusqu'à 100 cm^3. Le produit apparaissant après

un long séjour au froid est cristallisé 2 fois dans le benzène.

F = 162-164° . Obtenu 7g .

sans dépression de point de fusion avec l'isomère 5-8 .

Analyse

Azote : subst.: 0,1272g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,48cm³, soit 4,93 %

Chlore : subst.: 0,2359g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 20,10cm³, soit 12,09 %

calculé pour $C_{12}H_{14}ClNO_3S$ (M = 287,5) N% 4,86

Cl% 12,34

Sulfonamide

Par action de l'ammoniaque concentrée, au bain-marie bouillant, sur le sulfochlorure on obtient un produit extrêmement peu soluble dans l'alcool.

F = 291-295° (Bloc Maquenne), sans dépression de point de fusion avec l'acétylamino-5 tétralinesulfonamide-8.

Aspect homogène au microscope.

Dosage d'azote

subst.: 0,0761g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,76cm³, soit 10,81 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

Sulfofluorure

2,8125g de sulfochlorure sont traités par 20 cm^3 de KHF_2 à 25 % durant 2 heures à reflux. Après filtration et lavage, on cristallise dans 15 cm^3 d'alcool. Trois cristallisations sont nécessaires pour obtenir un point de fusion constant .

F = 184-185,5° . Obtenu 1,8g.

Dosage des eaux-mères : 265,1mg chlorure .

Mis en jeu : 348,0mg .

Dosage de fluor

subst.: 0,2713g, $Th(NO_3)_4$ 6,55 cm^3, soit 7,37 %

calculé pour $C_{12}H_{14}FNO_3S$ (M = 271) 7,01 %

. Action de HCl sur le sulfonamide

2g sulfonamide ; 10 cm^3 HCl concentré ; 3 cm^3 alcool.

Tout se dissout en une heure. Après refroidissement et alcalinisation jusqu'à pH 7-8 on filtre. Le précipité, séché, est cristallisé dans 5 cm^3 d'alcool. Obtenu 1,1g ; F = 209-211°. Sans dépression de point de fusion avec l'amino-5 tétralinesulfonamide-8.

Dosage d'azote

subst.: 0,0640g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 5,62 cm^3, soit 12,31 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

Rendement : produit brut 130 %
isomère 5-8 12 %
mélange d'isomères 20 %.

En fait ce mélange est presque constitué entièrement par du sulfochlorure 5-8. Deux cristallisations dans le benzène amènent un point de fusion de 161-163° (7g). Les filtrats évaporés fondent très mal entre 140-155°. De plus, les sulfonamides effectués sur les produits d'extractions acétonique ou éthérée ne donnent pas de dépression de point de fusion par mélange. On peut considérer que le rendement en isomère 5-8 est voisin de 30 %.

5 - Opération à 70-75°

31g d'amine (1/6 mole) sont ajoutés en 1 h 30 à 100g de chlorhydrine (5/6 mole) à une température inférieure à 10°. On chauffe ensuite 2 heures à 70-75° puis une heure à 75-80°. On verse sur de la glace pilée. On filtre le produit bien cristallisé formé. On le lave, on le sèche sous vide sur P_4O_{10}.

Après une nuit de repos, les 43g du produit qui paraissait sec redonnent 50 % d'eau. On extrait à l'éther. On sèche la solution éthérée avec $CaCl_2$. Après évaporation de l'éther on obtient un produit qui, cristallisé

dans le benzène, fond à 143-148°. Obtenu 3g.

Analyse

Azote : subst.: 0,0860g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,83 cm^3, soit 4,61 %

Chlore: subst.: 0,0770g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 6,7 cm^3, soit12,35 %

calculé pour $C_{12}H_{14}ClNO_3S$ (M = 287,5) Cl% 12,34
N% 4,86

Le produit insoluble dans l'éther est repris par l'acétone de chaud à froid, On obtient 7g F = 162-164°

Analyse

Chlore : subst.: 0,0880g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 7,8 cm^3, soit 12,58 %

Azote : subst.: 0,0844g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,0Icm^3, soit 4,99 %

calculé pour $C_{12}H_{14}ClNO_3S$ (M = 287,5) Cl% 12,34
N% 4,86

Rendement : produit brut 80 %
en isomère 5-8 : 14 %
en mélange d'isomères : 6 %.

Comme lors de l'opération précédente, ce mélange contient surtout l'isomère 5-8. En effet, par action de l'ammoniaque sur les produits d'extractions éthérée et acétonique, on obtient des sulfonamides, très peu solubles dans l'alcool, fondant à 279-284° et ne donnant pas de dépression de point de fusion par essai de mélange.

Dosage d'azote

Sulfonamide de F = 161-163°:

subst.: 0,0744g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 5,48 cm^3, soit 10,31 %

Sulfonamide de F = 143-148°:

subst.: 0,1526g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 11,51 cm^3, soit 10,55 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

6 - Opération à 75°

19g d'amine:0,1 mole, 58g de chlorhydrine:0,5 mole.

L'addition de l'amine dure 35 minutes, la température étant maintenue entre +5 et +10°. On agite ensuite

le milieu réactionnel à 75-78°, au bain d'huile. On verse sur de la glace pilée et on extrait la gomme au chloroforme. La solution organique lavée et séchée avec $CaCl_2$ est évaporée sous vide à sec. Obtenu brut : 18g.

Trois cristallisations dans 50 cm^3 de benzène donnent un produit qui fond à 153-162°. Si on lave avec un peu d'éther avant une quatrième cristallisation on obtient 6g F = 162-164°.

La solution éthérée évaporée à sec fournit un produit qui, cristallisé dans 15 cm^3 d'éther fournit 1,5g F = 138-148°.

Tous les filtrats réunis, évaporés à sec sous vide, donnent 8g de produit brun-jaune fondant très mal. Une cristallisation dans l'acétone donne un produit blanc infusible.

Dosage d'azote

subst. : 0,0914g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,26 cm^3, soit 5,00 %

calculé. pour $C_{12}H_{15}NO_4S$ (M = 269) 5,20 %

Dosage acidimétrique : (Phénolphtaléine)

subst. : 0,2107g, NaOH $\frac{N}{10}$ 7,98 cm^3, soit 264

calculé pour $C_{12}H_{15}NO_4S$ M = 269

Le produit infusible obtenu est donc un acide acétylaminotétralinesulfonique.

7 - Opération à 80°

38g d'amine acétylée en suspension dans 110 cm^3 de chloroforme sont ajoutés à 116g de chlorhydrine sulfurique. La température est maintenue entre 0 et 10°. On chauffe ensuite, toujours sous agitation 1 heure à 35°, 2 heures à 60° et une heure à 80°, $CHCl_3$ distille en moyenne partie.

Dosage des absorbeurs : 0,184 mole HCl

mis en jeu : 0,2 mole .

On verse le mélange visqueux obtenu sur de la glace pilée. On extrait la gomme formée au chloroforme. La solution chloroformique, lavée, séchée, est évaporée sous vide à sec. Le produit marron ainsi obtenu, repris par 100 cm^3 de benzène à froid et filtré, pèse 21g.

F = 130-136°.

Une cristallisation dans 200 cm^3 de ligroïne (Eb= 52-65°) fournit 11g d'un produit bien blanc.

F = 135-136°.

Analyse

Chlore : subst.: 0,1486g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 13,0 cm^3, soit 12,42 %
Azote : subst.: 0,0857g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,12 cm^3, soit 5,09 %
calculé pour $C_{12}H_{14}ClNO_3S$ (M = 287,5) Cl% 12,34
N% 4,86

Le produit insoluble à chaud dans la ligroïne cristallise dans le filtrat benzénique primitif puis 2 fois 100 cm^3 de benzène fournit 9g de produit.

F = 162-164°.

Rendement : en produit brut cristallisé 45 %
en isomère 5-8 18 %
en isomère 5-x 22 %

8 - Opération à 85°

38g d'amine acétylée en solution dans 38g $CHCl_3$, 116g de chlorhydrine sulfurique.

L'addition se fait à une température maintenue inférieure à 15°. On chauffe 3 heures à 85° ; le chloroforme distille. Après une nuit de repos, on verse sur de la glace pilée. La gomme jaune-pâle est lavée par décantation.

Dosage des absorbeurs : 0,212 mole HCl
mis en jeu : 0,2 mole .

a) Extraction chloroformique

La solution chloroformique lavée, séchée et évaporée à sec sous vide fournit un produit qui, cristallisé dans 200 cm^3 de benzène fond à 158-160°. Deux

nouvelles cristallisations dans 200 cm^3 de benzène fournissent 9,5g de produit F = 160-163°.

b) Extraction acétonique

Le produit insoluble dans le chloroforme est traité par l'acétone bouillant. A froid, rien ne cristallise. On verse sur de la glace, filtre le précipité obtenu que l'on lave puis sèche à l'air. On cristallise deux fois dans le benzène pour obtenir 3,7g de produit : F = 158-160°.

Essai de mélange avec l'isomère 5-8 F = 149-153°

Analyse

Chlore : subst. : 0,0768g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 6,7 cm^3, soit 12,38 %

Azote : subst. : 0,0785g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,44cm^3, soit 4,35 %

calculé pour $C_{12}H_{14}ClNO_3S$ (M = 287,5) Cl% 12,34
N% 4,86

Action de l'ammoniaque

1g de sulfochlorure ; 10 cm^3 NH_4OH 1 à 1 ;

Chauffage au bain-marie une heure. Après filtration et lavage du précipité on cristallise ce dernier dans 10 cm^3 d'alcool à 60 %. Obtenu : 0,7g F = 221-223°.

Ce produit ne présente pas de dépression de point de fusion par mélange avec l'acétylamino-5 tétralinesulfonamide-7.

Dosage d'azote

subst. : 0,0504g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,76 cm^3, soit 10,44 %
calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

Désacétylation de ce sulfonamide

On traite un gramme de sulfonamide par 10 cm^3 HCl concentré dans 10 cm^3 d'alcool ; petit à petit, tout se dissout. A froid, on traite la solution jusqu'à pH 7-8 par Na_2CO_3. Le précipité obtenu, lavé, filtré et cristallisé deux fois dans 15 cm^3 d'alcool à 50 %, fournit 0,4g ;

F = 159-160°. Sans dépression de point de fusion avec l'amino-5 tétralinesulfonamide-7.

Dosage d'azote :

subst.: 0,1104g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 9,65 cm^3, soit 12,24 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

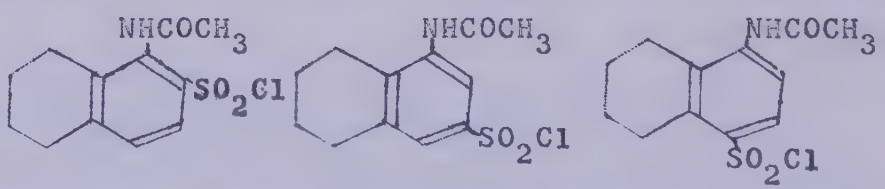
9 - Opération à 90-100°

19g d'amine sont traités par 58g de chlorhydrine sulfurique à 10-15°, puis chauffés à 90-95° sous agitation durant 3 h. On verse le mélange très visqueux sur de la glace pilée. Après extraction au chloroforme, lavage et séchage de la couche organique, on évapore le solvant sous vide. On obtient une cire marron très sombre à très légère tendance cristallisante. Malgré un long repos au froid ce produit ne cristallise pas et se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique.

L'opération reprise en ajoutant l'amine en solution chloroformique, fournit toujours une cire visqueuse.

CONCLUSION

Nous avons donc obtenu par action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-5 tétraline trois isomères. La théorie prévoyait les possibilités d'obtention de



que nous appellerons respectivement isomères 5-6 ; 5-7 ; 5-8. Comme nous l'avons déjà signalé dans la partie théorique le noyau hydrogéné ne peut être attaqué. Par suite, ayant démontré de façon certaine que les isomères

F = 158-160° (sulfonamide F = 221-223°),

F = 162-164° (sulfonamide F = 282-285°),

correspondaient aux structures respectives des isomères 5-7 et 5-8, le sulfochlorure restant en litige (F = 135° Sulfonamide F = 279-283°) ne peut être que l'isomère 5-6

que nous avions appelé durant notre exposé expérimental 5-x.

A la lumière des différentes opérations effectuées et avant d'étudier les propriétés des sulfochlorures obtenus , nous pouvons tirer les quelques conclusions suivantes :

a) Processus de séparation

L'étude des solubilités et des différents modes d'extraction utilisés d'une manière arbitraire, (en nous inspirant du travail de M. PERROT et M^lle BOURGAU) nous a montré "a postériori" que :

- l'acétone extrait l'ensemble des isomères
- le chloroforme extrait les isomères 5-8 et 5-6
- l'éther ou la ligroïne extraient les isomères 5-6 et 5-7

On peut dresser le tableau qualificatif suivant :
(Le nombre de + augmentant avec la solubilité)

solvants \ isomères	5-6	5-7	5-8
acétone	+++++	+++	++++
chloroforme	++	+	+++
éther	+++	++	+
benzène	+++	++	++

Pour procéder à la séparation des isomères en les supposant tous présents il suffit donc d'extraire au chloroforme l'isomère 5-8. Ce dernier est souillé par un peu de 5-6. Une cristallisation fournira le dérivé 5-8 à l'état pur. (le benzène est le solvant le mieux indiqué par suite de la faible solubilité à froid de tous

les isomères). Si la quantité de chloroforme employée est trop grande, on extrait plus d'isomère 5-6. Une cristallisation dans la ligroïne à haut point d'ébullition extraira ce dernier, tandis qu'une cristallisation dans le benzène de l'insoluble fournira l'isomère 5-8;

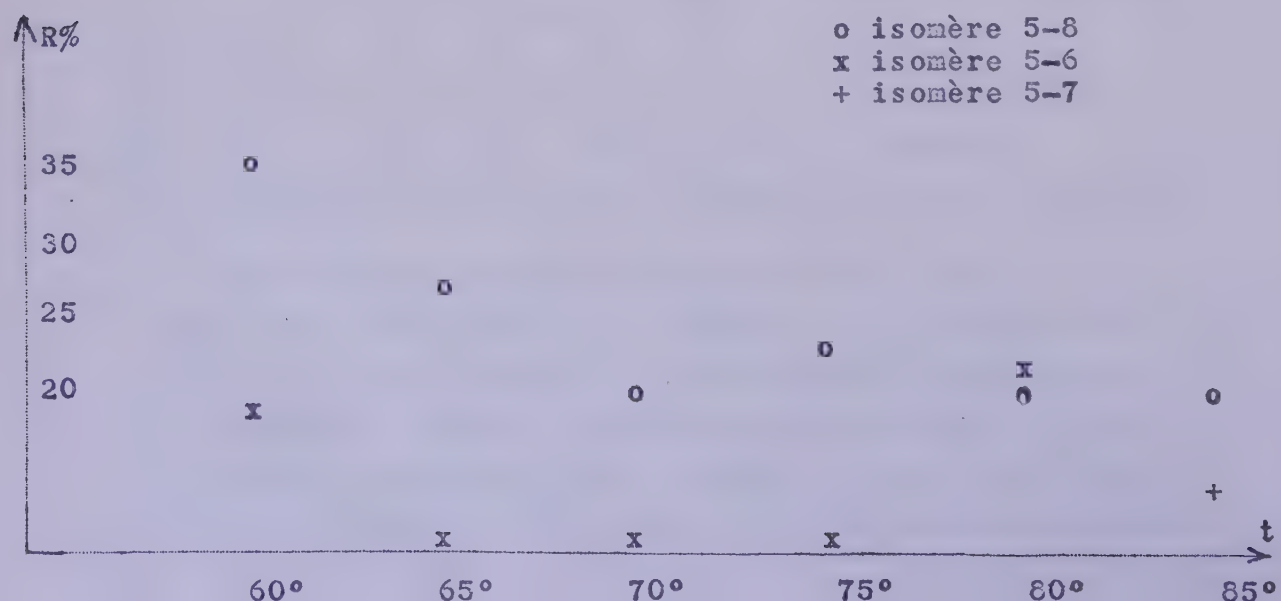
Le produit insoluble dans le chloroforme pourra être cristallisé dans l'acétone, puis le benzène, pour fournir l'isomère 5-7.

Cependant, le problème de la séparation des isomères est nettement simplifié par le fait que nous n'avons jamais rencontré les trois isomères simultanément (si ce n'est à l'état de traces pour au moins l'un d'entre eux).

b) Rendements

Nous avons dressé le tableau suivant qui récapitule notre travail expérimental.

Température	20°	30°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	90°
Temps de chauffage	1h	3h	3h	2h 30	2h	3h	5h	3h	3h	3h
HCl dégagé rapporté à 1 mole	0,6	0,1	0,9				0,9	0,6		
Solvant utilisé (Chloroforme)		x					x	x		x
Rendement en produit cristallisé	0	0	51	32	20	29	40	25	0	0



On peut aussi remarquer qu'en première approximation :

- le rendement en produit cristallisé est maximum entre 60 et 65°, il diminue ensuite. A partir de 90° nous n'avons pu obtenir de sulfochlorure.

- la durée de chauffage optimum est de trois heures.

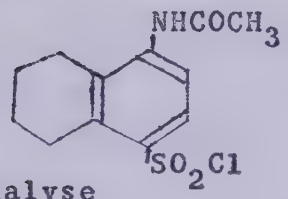
- La présence de chloroforme semble orienter la réaction en ortho de la fonction acétylamino. Cependant, l'isomère 5-8 reste toujours prédominant.

- Enfin, nous n'avons réussi à isoler l'isomère 5-7 qu'en faible quantité et en opérant la chlorosulfonylation à 80-85°.

PROPRIETES DES SULFOCHLORURES OBTENUS

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1 - Acétylamino-5 tétralinesulfochlorure-8



F = 162-164°

Microanalyse

	C %	H %	N %
trouvé	50,07	4,86	4,90
calculé	50,08	4,86	4,86

Sulfonamide : F = 282-285° (alcool ou nitrobenzène).
Sulfonamide désacétylé : F = 209-211°.

Nous avons déjà cité la préparation de ces deux derniers produits.

Action des amines aromatiques

1g de sulfochlorure est traité au bain-marie bouillant par 1g d'amine au sein de 4 cm^3 de benzène. Après une heure, on lave par HCl dilué puis par H_2O. Les produits obtenus sont peu solubles dans les solvants habituels. On les cristallise deux fois (Méthode A).

Lorsqu'on opère en solution éthérée le chlorhydrate qui se forme provoque de violents soubresauts.

Il faut filtrer le chlorhydrate et évaporer à sec le filtrat. On reprend ce filtrat par HCl 2N. La pâte cristallise. On la lave à l'eau, et on la filtre. Après lavage à l'eau, à l'alcool froid, puis à l'éther, le résidu est cristallisé (Méthode B).

Aniline

On obtient l'anilide : cubes et octaèdres (Pyridine-eau 8/2)

F = 242-245°. 0,4g (Méthode B). 0,7g (méthode A).

Dosage d'azote

subst. : 0,0840g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,60 cm^3, soit 8,01 %

calculé pour $C_{18}H_{21}N_2O_3S$ (M = 344) 8,13 %

Orthotoluidine

On obtient des prismes hexagonaux (Dioxane - Eau 20/5)

F = 221-223° . 0,5g (méthode B) . 0,8g (méthode A).

Dosage d'azote

subst. : 0,0581g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,17 cm^3, soit 7,66 %

calculé pour $C_{19}H_{23}N_2O_3S$ (M = 358) 7,82 %

Métachloraniline

On obtient des prismes (Pyridine - Eau 1/1)

F = 243-246°. 0,4g (méthode B). 0,8g (méthode A).

Dosage d'azote

subst. : 0,0731g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,90 cm^3, soit 7,46 %

calculé pour $C_{18}H_{20}ClN_2O_3S$ (M = 378,5) 7,39 %

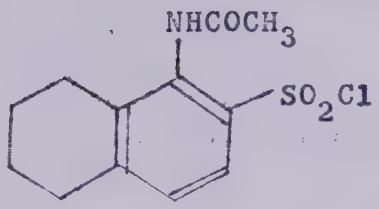
Action de KHF_2

On obtient, suivant la méthode déjà citée, le sulfofluorure F = 184-186° (aiguilles).

Microanalyse

N % tr : 5,04 ; calc : 5,16

2) - ACETYLAMINO-5 TETRALINESULFOCHLORURE-6



F = 135-136°

Sulfonamide : F = 271-274°

Dosage d'azote

subst. : 0,531g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,91 cm^3, soit 10,31 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

Sulfonamide désacétylé

Par action de l'acide chlorhydrique dans l'éthanol, à reflux en une heure, le sulfonamide est désacétylé. Par neutralisation de la solution, il appararaît un précipité qui est filtré, lavé, séché, cristallisé dans l'alcool. Acétylaminosulfonamide 2g, HCl conc. 10 cm^3, éthanol 10 cm^3.

Cristallisation dans 5 cm^3 d'alcool.

F = 210-212° ~1,1g.

Dosage d'azote

subst. : 0,0993g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 8,64 cm^3, soit 12,19 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) N% 12,38

Action de KHF_2

2g de sulfochlorure sont traités par 20 cm^3 KHF_2 à 25 % durant une heure à reflux.

Après avoir filtré le précipité à froid, on le lave abondamment et on le cristallise dans l'alcool à 80 % puis à 60 %. F = 155-156° ; 0,9g.

Analyse

Azote : subst. : 0,0971g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,50 cm^3, soit 5,06 %

Fluor : subst. : 0,2614g, $Th(NO_3)_4$ 18 cm^3, soit 7,34 %

calculé pour $C_{12}H_{14}FNO_3S$ (M = 271) N% 5,16

F% 7,01

Action des amines aromatiques

Aniline : (Méthode B), obtenu 0,4g, (alcool à 90 %).
F = 241-243°.

Dosage d'azote

subst. : 0,1108g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 6,37 cm^3, soit 8,06 %

calculé pour $C_{18}H_{21}N_2O_3S$ (M = 344) 8,13 %

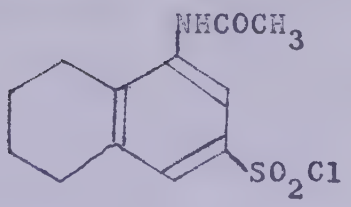
(o) Toluidine : (Méthode B), obtenu 0,6g, (alcool à 90 %).
F = 222-224°.

Dosage d'azote

subst. : 0,0887g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,87 cm^3, soit 7,70 %

calculé pour $C_{19}H_{23}N_2O_3S$ (M = 358) 7,82 %

3) - ACETYLAMINO-5 TETRALINESULFOCHLORURE-7



F = 158-160°.

Microanalyse

	C%	H%	N%
tr.	50,18	4,86	4,88
calc.	50,08	4,86	4,86

Sulfonamide

sulfochlorure 1g,
NH_4OH 1 à 1,20 cm^3. } Bain-marie 1 heure

Tout se dissout. A froid, il y a précipitation. On filtre, lave, sèche le précipité. On le cristallise enfin dans 15 cm^3 d'alcool à 80 %.

Obtenu : 0,5g ; F = 222-223°. (sans dépression de point de fusion avec l'acétylamino-5 tétralinesulfonamide-7)

Dosage d'azote

subst. : 0,0504g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,76 cm^3, soit 10,44 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_2S$ (M = 268) 10,44 %

Sulfonamide désacétylé

sulfonamide 1g, HCl concentré 10 cm^3, alcool 10 cm^3 ;

Après un reflux d'une heure, suivi de la neutralisation de la solution, on filtre. Le précipité est lavé, séché, cristallisé dans 15 cm^3 d'alcool à 50 % deux fois.

F = 159-160°, (sans dépression de point de fusion avec l'amino-5 tétralinesulfonamide-7)

Dosage d'azote

subst. : 0,1104g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 9,65 cm^3, soit 12,24 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) N% 12,38

Anilide : (Méthode A), obtenu 0,6g, (Alcool à 75 %), F = 181-184°.

Dosage d'azote

subst. : 0,1094g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 6,29 cm^3, soit 8,07 %

calculé pour M = 344 8,13 %

-:-:-:-:-:-

IV- ACTION DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE SUR L'ACETYLAMINO-6 TETRALINE

Par action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-6 tétraline nous avons obtenu un produit se décomposant très facilement à l'air. Ce produit est l'acétylamino-6 tétralinesulfochlorure-8. Cette orientation en méta du groupement $-NHCOCH_3$, bien qu'assez rare, est en accord avec les observations de SCHROETER qui signale la nitration en méta de cette amine acylée lorsque l'on opère en milieu acide fort. Nous avons effectué la chlorosulfonylation à 55°, 60°, 70°, 75°, 85°; les rendements en produit brut sont assez bons mais cè dernier est partiellement soluble dans l'eau. On ne peut le laver pour éliminer l'acidité. Il est extrêmement peu soluble dans le chloroforme, mais soluble dans l'acétone. Après purification, le sulfochlorure obtenu fond en se décomposant vraisemblablement en acide sulfonique. Son sulfonamide est identique à l'acétylamino-6 tétralinesulfonamide-8. Par action de l'acide chlorhydrique, il est désacétylé et fournit un produit identique à l'amino-6 tétralinesulfonamide-8. Cependant la majeure partie du produit de chlorosulfonylation de l'acétylamino-6 tétraline est constitué par un mélange d'acide acétylamino-et aminosulfonique. Après traitement selon WALKER du sel de sodium de ces acides par HSO_3Cl, on obtient un produit désacétylé qui répond à la composition d'un sulfochlorure aminé.

Nous consignerons nos résultats dans un tableau, avant de relater notre travail expérimental.

Amine	18g (0,09)	10g (0,04)	7g(0,03)	19g(0,10)
Chlorhydrine	116g	35g	15g	58g
Température	55-60°	60-65°	75-80°	85°
Dosage d'acidité	0,106		0,0285	
Produit brut	200g	7g	6g	

Nous voyons d'après ce tableau que, comme la plupart du temps, les températures de 55-65° donnent des rendements maximum. Signalons que lors de deux essais réalisés à 20 et 30° nous avons récupéré l'acylamine de départ avec un très mauvais rendement, une grande partie étant sans doute désacétylée et s'éliminant sous forme de sulfate ou de chlorhydrate par simple lavage.

1 - Opération à 55-60°

38g d'amine, 116g HSO_3Cl .

Addition en une heure entre 0 et 10° - chauffage 2 heures à 55-60°. On verse sur de la glace pilée. Tout se dissout et reprécipite en 10 minutes.

Dosage des absorbeurs : 0,206 mole HCl

mis en jeu : 0,200 mole

Le produit est filtré, pèse 200g. Il est dissous dans 260 cm^3 d'acétone bouillant. A froid rien ne précipite. On ajoute 1,5 l d'eau glacée et on filtre le produit obtenu. On obtient ainsi 6g de précipité. Après cristallisation dans 20 cm^3 d'acétone - ligroïne 1 à 1 on obtient 4g F = 187-190°. Une nouvelle cristallisation fournit 2,5g F = 194-195°.

Un sulfonamide effectué par action de l'ammoniaque sur le sulfochlorure fournit un produit qui cristallisé deux fois dans l'alcool fond à 260-263°. Le filtrat eau-acétone évaporé à sec fournit une poudre incolore insoluble dans l'acétone bouillant, le benzène, l'éther. Par contre soluble dans le carbonate ou la soude.

Dosage d'acidité

subst. : 0,1156g, NaOH $\frac{N}{10}$ 4,62 cm^3, soit M = 250,2

calculé M = 269

Propriétés de cet acide sulfonique

-Sel de sodium :

10g d'acide sulfonique traités par la quantité stéchiométrique de carbonate de sodium sont évaporés à

sec; on obtient 12g de sel de sodium.

1g de sel de sodium traité par HCl 2N jusqu'à pH = 2 dans 10 cm^3 d'un mélange eau-acétone 1 à 1 donne un précipité qui filtré, lavé, séché, à 130° à l'étuve, fournit une poudre blanche peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis.

Dosage d'acidité

subst. : 0,2180g, NaOH $\frac{N}{10}$ 10,08 cm^3, soit M = 216

Après cristallisation dans l'eau un nouveau dosage d'acidité est effectué

subst. : 0,1030g, NaOH $\frac{N}{10}$ 4,62 cm^3, soit M = 222

calculé M = 227

Il semble que la manipulation dans l'eau, les bases et les acides, désacétyle peu à peu l'acide sulfonique de départ.

Sel de benzoyl-guanidinium

2g d'acide sulfonique sont traités par 2g de benzoylguanidine. Il se forme une huile qui cristallise au froid.

On cristallise deux fois dans l'alcool.

F = 217-220° ; 0,8g .

Dosage d'azote

subst. : 0,1480g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 15,11 cm^3, soit 14,58 %

calculé pour $C_{20}H_{24}N_4O_5S$ (M = 432) 12,96 %
dérivé acétylé

désacétylé $C_{18}H_{22}N_4O_4S$ (M = 390) 14,39 %
dérivé non acétylé

Chlorure de l'acide sulfonique

10g d'acide sulfonique sont ajoutés sous agitation à 30g HSO_3Cl maintenu entre 5 et 15°. On chauffe 3 heures à 60° puis 10 minutes à 80°. On verse le mélange réactionnel sur de la glace pilée. Le précipité jaune obtenu est extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée, séchée, évaporée à sec.

Après cristallisation dans 10 cm^3 de benzène-ligroïne 2/1 on obtient 5,4g de paillettes jaune-serin.

F = 105-107°

Dosages

Chlore : subst. : 0,0708g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 7 cm^3, soit 14,03 %

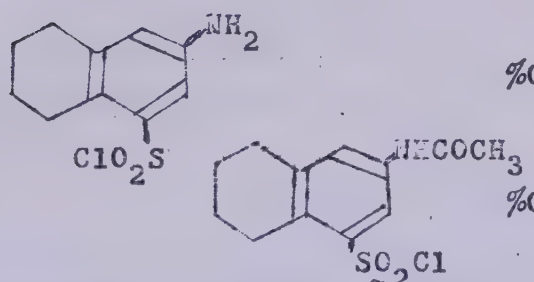
Azote : subst. : 0,0777g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,66 cm^3, soit 6,59 %

Cryoscopie dans le benzène

Benzène : 9,4037g subst. : 0,1032g Δt = 0,23 M = 243,5

subst. : 0,2552g Δt = 0,57 M = 243

calculé pour



%Cl = 14,48 %N = 5,70

%Cl = 12,34 %N = 4,86

Microanalyse (après une nouvelle cristallisation)

	C	H	N
%tr.	48,50	4,89	5,70
%calc.	48,87	5,06	5,69

Nous avons donc obtenu un amino-tétralinesulfochlorure.

Sulfonamide

0,5g de sulfochlorure traité par 5 cm^3 NH_4OH au bain-marie une heure fournit un produit blanc-rose très soluble dans l'alcool.

Obtenu 0,3g ; F = 186-189°, (Alcool 25 %) fond mal.

Dosage d'azote

subst. : 0,1287g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 10,61 cm^3, soit 11,44 %

calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_3S$ (M = 268) 10,44 %

$C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

Nous n'avons pas réussi à isoler de sulfofluorure.

Par action de PCl_5 sur le sel de sodium de l'acide sulfonique acétylé, nous n'avons obtenu qu'une cire, extractible au chloroforme, que nous n'avons pu cristalliser.

2 - Opération à 60-65°

Amine 10g, HSO_3Cl 35g.

Addition en une heure sous refroidissement avec un mélange de glace et de sel. Après trois heures d'agitation complémentaire à 60-65° on verse sur de la glace pilée.

Dosage des absorbeurs : 0,0438 mole HCl

mis en jeu : 0,0526 mole

On extrait la gomme au chloroforme. La solution lavée à l'eau glacée, séchée avec Na_2SO_4 est évaporée sous vide.

On obtient 7g; F = 179-181° fondant mal, peu soluble dans le benzène, très soluble dans l'acétone.

Une cristallisation dans le benzène fournit un produit semblant se décomposer bien avant le point de fusion, se reprenant d'ailleurs en masse pour ne plus fondre.

F instantané : 194-195°.

Analyse

Chlore : subst. : 0,0945g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 8,1 cm^3, soit 12,70 %

azote : subst. : 0,0586g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 1,99 cm^3, soit 4,75 %

calculé pour $C_{12}H_{14}ClNO_3S$ Cl% 12,34 N% 4,85

Les sulfonamides effectués sur les produits F = 179-181° (produit impur) et F = 194-195° sont identiques, ce qui montrerait la présence d'un seul sulfochlorure. Le sulfonamide fond, après trois cristallisations dans l'alcool à 60 %, à 260-263° sans dépression de point de

fusion avec l'acétylamino-6 tétralinesulfochlorure-8.

Dosage d'azote du sulfonamide

subst. : 0,0518g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,80 cm^3, soit 10,27 %

calculé pour M = 268 10,44 %

3 - Opération à 75-80°

7g d'amine (0,0305 mole) 15g HSO_3Cl

Addition en 1 heure entre 0 et 15°. Puis le chauffage sous agitation est maintenu 3 heures à 75-80° grâce à un bain d'huile. On verse sur de la glace pilée le mélange réactionnel. La masse gommeuse cristallise rapidement. Elle est filtrée, essorée, séchée sous vide en présence de P_4O_{10}. Produit brut 6g.

Dosage des absorbeurs : 0,0285g mole HCl

mis en jeu : 0,0305

Cristallisé deux fois dans 30 cm^3 de benzène le produit brut fond mal vers 193-195°.

Par action de l'ammoniaque on obtient un sulfonamide F = 261-263°.

4 - Opération à 80°

Dans les mêmes conditions que précédemment, on traite 38g d'amine acétylée par 116g HSO_3Cl. Le chauffage est progressif ; on maintient 2 heures à 25°, 3 heures à 45° puis 3 heures à 70-80°. Après un repos d'une nuit, on verse sur de la glace pilée ; on obtient une huile dense. On la décante et on essaye de l'extraire au chloroforme. Il y a précipitation. On filtre.

Obtenu 95g de poudre blanche humide, très soluble dans l'acétone, les alcalis, l'eau. Le chloroforme la fait précipiter de sa solution aqueuse ou acétonique.

Dosage des absorbeurs : 0,310 mole HCl

mis en jeu : 0,25 mole.

Sur le produit humide nous avons fait agir, sans résultat , l'ammoniaque, l'aniline, la métachloraniline.

Une autre opération effectuée sur 19g d'amine et 39g de chlorhydrine à 85° a donné des résultats analogues. Le produit versé sur de la glace pilée a formé une gomme qui s'est partiellement dissoute, petit à petit. Une extraction éthérée, suivie du lavage et du séchage de la couche organique n'ont fourni après évaporation qu'une cire sans tendance à la cristallisation. Les dosages effectués sur les supposés acides sulfoniques obtenus, présentent des pourcentages d'azote intermédiaires entre ceux d'un acide amino-sulfonique et ceux d'un acide acétylaminosulfonique. Nous n'avons pas pu les cristalliser correctement car ils précipitent de leurs solutions aqueuses sous forme de gels infiltrables.

Dosage d'azote

subst. : 0,1134g ; H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,47 cm^3, soit 5,52 %

calculé pour M = 269 5,20 % (acétylé)

M = 227 6,16 % (non acétylé)

De plus l'acide semble se désacétyler très facilement au cours de ces manipulations. En effet les dosages acidimétriques successifs montrent une diminution de la masse moléculaire.

Produit provenant de la précipitation par $CHCl_3$ d'une solution aqueuse :

subst. : 0,0886g ; NaOH $\frac{N}{10}$ 3,57 cm^3, soit M = 248

Produit provenant du séchage au bain-marie du gel infiltrable cité précédemment :

subst. : 0,0631g ; NaOH $\frac{N}{10}$ 2,68 cm^3, soit M = 235

Désacétylation du sulfonamide

Par la méthode habituelle, on désacétyle 1g de sulfonamide F = 261-263°.

On obtient de fines aiguilles F = 188-189° sans dépression de point de fusion avec l'amino-6 tétralinesulfonamide-8 .

Dosage d'azote

subst. : 0,0550g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,86 cm^3, soit 12,27 %

calculé pour $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (M = 226) 12,38 %

Conclusions

De l'action de HSO_3Cl sur l'acétylamino-6 tétraline nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- il se forme à toute température en grande partie l'acide sulfonique. Cet acide acétylaminosulfonique perd très facilement son groupement acétyl ce qui explique qu'au fur et à mesure de manipulations tendant à des essais de purification, le produit devient de moins en moins soluble dans l'eau ou les solvants organiques. En effet les sels internes du type $^{+}H_3N-R-SO_3^{-}$ sont très peu solubles. Il se forme, à côté de cet acide sulfonique, le sulfochlorure. Ce sulfochlorure est soluble dans un mélange eau-acétone mais s'hydrolyse extrêmement facilement en acide aminosulfonique. Le produit sec obtenu n'est que partiellement soluble dans l'acétone. Le point de fusion du sulfochlorure n'est pas net. Un chauffage progressif montre une carbonisation à plus de 210°. Par contre, par la méthode instantanée, il y a fusion dès 193°.

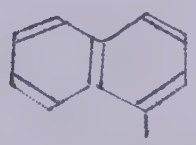
Le sulfonamide obtenu correspond à l'acétylamino-6 tétralinesulfonamide-8.

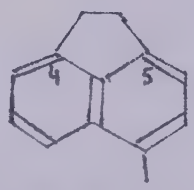
A notre connaissance aucun dérivé ar disubstitué de la tétraline que nous avons préparé n'était décrit, mis à part ceux que notre introduction a cités.

-:-:-:-:-:-

SERIE DE L'ACETYLAMINO-5 ACENAPHTENE

Après l'étude de la chlorosulfonylation du méthyl-2 acétylamino-1 naphtalène et des acétylamino-tétralines, nous avons voulu traiter un dérivé de l'acénaphtène. Par rapport à l'acétylamino-1 naphtalène (se sulfonant en position -4) on peut considérer que l'acétylamino-5 acénaphtène doit se conduire comme un dérivé naphtalénique 4-5 disubstitué.

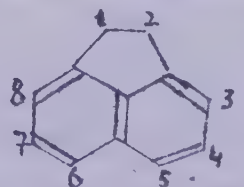




La position -3 est théoriquement la plus probable. D'ailleurs lorsque l'on sulfone par l'acide sulfurique l'acétylamino-5 acénaphtène, on obtient l'acide acétylamino-5 acénaphtènesulfonique-3. Nous verrons que par suite de l'obtention d'un disulfochlorure par action de la chlorhydrine sulfurique, nous n'avons pu déterminer la structure du produit de chlorosulfonylation.

Nomenclature

Nous avons utilisé la nomenclature allemande de SACHS (72) qui est celle utilisée par le Beilstein.



PARTIE THEORIQUE

1 - Préparation du produit de départ

Nitration : SACHS et MOSEBACH (72), ROWE et DAVIES (73), MORGAN et STANLEY (74), HAMER (75) enfin, ont étudié la nitration de l'acénaphtène. En opérant entre -5 et 15° avec un acide nitrique de densité 1,42 (42,7° B.) au sein

de l'acide acétique, on obtient le nitro-5 acénaphtène. Nous avons pensé utiliser la liqueur-mère d'une telle nitration pour effectuer une nouvelle opération. Ceci nous a conduit à une méthode de nitration beaucoup plus rapide, d'un rendement supérieur à celui indiqué par les différents auteurs. Cette méthode consiste à traiter une solution concentrée d'acénaphtène dans l'acide acétique par une solution d'acide nitrique dans l'acide acétique. Cette méthode a l'avantage d'éliminer les besoins d'agitation ou de refroidissement. De plus, la réaction a lieu en 30 minutes au lieu de 15 heures. Les rendements en produit brut sans traitement des eaux-mères sont de 85 %.

Réduction

La réduction, conduite selon les indications de SACHS et MOSEBACH (72) par l'hydrosulfite de sodium, conduit à des rendements de 40 % en amino-5 acénaphtène. Ces rendements montent à 70 % si l'on passe par l'intermédiaire du chlorhydrate selon HAMER (75). Ces rendements sont assez faibles par suite d'une sulfonation en-3.

Nous avons obtenu des rendements de 95 % en réduisant catalytiquement le dérivé nitré par l'hydrogène en présence de nickel de Raney au sein du méthanol ou du benzène. Ce dernier solvant a été essayé avec succès en vue de l'acétylation directe de l'amine, par l'anhydride acétique sans isoler la base. Les rendements en acétylamino-5 acénaphtène s'en trouvent accrus. La réduction s'effectue à 60-65°, l'exothermicité de la réaction faisant monter d'elle-même le milieu réactionnel à cette température, on opère sous 40-50 atmosphères. Nous avons également effectué une semi-microhydrogénation du nitro-5 acénaphtène dans l'acide acétique en présence de palladium. L'avantage de la réduction catalytique est d'être rapide, d'éviter les risques de sulfonation, et d'obtenir dans le cas d'hydrogénation en milieu benzénique un produit directement acétylable. Dans ce dernier cas, une simple pesée de l'eau formée permet de calculer un

rendement de réduction.

Acétylation

La plupart des auteurs traitent l'amine par le chlorure d'acétyle. Les rendements sont de l'ordre de 60 %, sans doute par perte d'amine sous forme de chlorhydrate, ce que nous avons vérifiés sur les eaux-mères. Aussi avons nous effectué l'acétylation par l'anhydride acétique, au sein du benzène ou non.

Remarquons que les points de fusion de l'acétylamino-5 acénaphtène ont des valeurs très variées suivant les auteurs :

F = 176° (77) F = 186° (76) F = 192° (72) F = 238° (73)

Ce dernier point de fusion correspond à un produit préparé par ROWE et DAVIES. Le point de fusion du chlorhydrate étant de 240-243°, le pourcentage d'azote de ce dernier (6,81 %) étant voisin de celui de l'amine acétylé (6,63 %) et les auteurs ne donnant pas d'analyse de leurs produits, il se peut qu'il y ait eu confusion. Pour notre part nous avons toujours obtenu malgré des cristallisations répétées un point de fusion:F = 192-194°.

II - Action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino 5 acénaphtène

Quatre opérations à 0°-45°-60°-80° ont conduit à un disulfochlorure à point de fusion très élevé. Désirant obtenir un produit plus fusible, nous avons fait agir sur le disulfochlorure des amines aromatiques plus ou moins substituées, et l'hydrogéno-di-fluorure de potassium. Dans le premier cas, nous avons régulièrement obtenu des huiles et des gommes sans tendance à la cristallisation ; dans le second cas, un produit infusible et impurifiable par suite de sa grande insolubilité dans tous les solvants.

-:-:-:-:-:-

PARTIE EXPERIMENTALE

-:-:-:-:-:-:-:-

1 - Nitration de l'acénaphtène

a) Selon SACHS et MOSEBACH (77)

100g d'acénaphtène dissous à chaud dans 800 cm^3 CH_3COOH sont refroidis sous agitation, de façon à obtenir une suspension fine. On ajoute en 2h30,100 cm^3 HNO_3 d = 1,42. On opère dans un tcherniack que l'on refroidit par de l'eau glacée. La température ne dépasse pas 15°. La solution jaunit, se prend en masse, empêchant ainsi une agitation efficace. De plus l'acide acétique cristallise sur les parois du ballon, entraînant de l'acénaphtène qui ne participe plus à la réaction. Une nuit de repos lui permet cependant de réagir. On filtre le précipité obtenu, on le lave à l'eau légèrement alcaline jusqu'à non acidité. Le produit séché à l'air est cristallisé dans l'alcool.

Obtenu 107g ; R = 82 % ; Litt : 84 %

F = 105-106° paillettes (alcool) aiguilles (ligroïne). Litt : F = 105-106°.

L'insolubilisation aqueuse de la liqueur-mère fournit 6g. F = 94-180°, mélange de dérivés nitrés et polynitrés.

Nous avons essayé l'acétone, la ligroïne (57 68°) comme solvants de cristallisation. Solubilités respectives à chaud 20 % ; 10 % ; 2 %.

b) Nous préconisons le mode opératoire suivant

On dissout à chaud 100g d'acénaphtène dans 00g d'acide acétique. On verse ce mélange dans 700 cm^3 d'acide acétique contenant 100g d'acide nitrique d = 1,42. L ballon réactionnel est placé dans un bac d'eau froid Le mélange jaunit, s'échauffe. La température attein 45°. Il y a prise en masse après 10-15 minutes. Après

filtration, lavage et séchage du précipité, on obtient par une cristallisation dans l'alcool 108g (F = 105-106°) sans dépression de point de fusion avec un échantillon de nitro-5 acénaphtène. R = 85 %

Nous avons dosé selon la méthode à l'alliage Devarda l'acide nitrique résiduel. Il reste 0,48 mole HNO_3. Nous avions introduit 1,08 mole. Il y a donc eu 0,6 mole HNO_3 utilisée pour 0,66 mole d'acénaphtène. Il y a donc bien eu mononitration.

La liqueur-mère a été utilisée comme base d'une nouvelle nitration. Mais le rendement de ces réactions en cascade baisse assez rapidement.

II - Réduction du nitro-5 acénaphtène

a) Selon SACHS et MOSEBACH (72)

Dans un ballon de deux litres muni d'un réfrigérant ascendant, on place 10g de dérivé nitré et 100 cm^3 d'alcool. On chauffe au bain-marie et on ajoute 50 cm^3 d'eau, puis en trois fois 25g $Na_2S_2O_4$. On laisse ensuite bouillir une heure. On distille l'alcool, on ajoute 500 cm^3 d'eau bouillante. Après refroidissement, on filtre le produit ayant précipité. Par cristallisation dans la ligroïne (E = 90°), on obtient 3,5g d'amino-5 acénaphtène.

F = 106-108°. Litt. : F = 107-108°.

R = 41 %.

b) Selon HAMER (75)

Après distillation de l'alcool lors de l'opération menée selon SACHS et MOSEBACH, on ajoute au mélange réactionnel 300 cm^3 HCl et 1200 cm^3 d'eau. Après filtration chaude, on traite le filtrat par NH_4OH. On filtre à froid. Partant de 40g de dérivé nitré et de 100g d'hydrosulfite (dithionite), nous avons obtenu 23g d'amine par cristallisation dans la ligroïne des 30g brut obtenus.

R = 68 %. F = 105-108°.

Le chlorhydrate de l'amine est une poudre jaune clair obtenue en traitant la suspension éthérée de l'amine par HCl concentré. Il se décompose à 240-245°.

c) Réduction catalytique

40g de dérivé nitré, 400 cm^3 de méthanol, Nickel provenant de 10g d'alliage - pression : 30-35 atmosphères - température 60°.

Absorption en 3 heures de la quantité théorique d'hydrogène. Après filtration du catalyseur et évaporation du solvant, l'amine est cristallisée dans la ligroïne.

Obtenu 30-35g R = 80-85 %

F = 107-108° aiguilles incolores (ligroïne)

Le produit s'altère à l'air, à la lumière et devient rose puis violacé. Par action de HCl 6 N sur la solution méthanolique de l'amine on obtient de l'amine :

subst : 0,0641g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,74 cm^3, soit 8,16 %

calculé pour $C_{12}H_{11}N$ (M = 169) 8,28 %

Analyse du chlorhydrate

Azote : subst : 0,0538g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 2,59 cm^3, soit 6,74 %

Chlore: subst : 0,0483g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 5,8 cm^3, soit17,05 %

calculé pour $C_{12}H_{11}N$ HCl (M = 205,5) N% 6,81

Cl% 17,28

En opérant dans le benzène, la réduction s'effectue à la même vitesse que dans le méthanol. Après filtration du catalyseur, on décante l'eau formée. On traite directement la solution benzènique de l'amine par l'anhydride acétique.

III - Acétylation de l'amino-5 acénaphtène

a) 100 cm^3 de solution benzènique provenant de la réduction de 110g de dérivé nitré sont traités par

100g d'anhydride acétique ajoutés par petites fractions. On termine la réaction par chauffage au bain-marie à reflux une heure. Après refroidissement on filtre le précipité obtenu. On le lave avec un peu d'alcool puis avec un peu d'éther. Le produit sec pèse 104g.

F = 187-190°, aiguilles grisâtres.

Dosage d'azote

subst. : 0,2259g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 10,07 cm^3, soit 6,24 %

calculé pour $C_{14}H_{13}ON$ M = 211 6,63 %

b) Nous avions auparavant utilisé la méthode de SACHS et de MOSEBACH (72)

25g d'amine (0,207 mole)
32g CH_3COCl (0,414 mole)

Après 2 heures de reflux au bain-marie on verse le mélange réactionnel sur de la glace pilée. Le précipité, filtré, lavé, est cristallisé dans l'alcool méthylique tandis que les eaux-mères traitées par NaOH jusqu'à alcalinité libère l'amine ayant réagi sur HCl libéré. On extrait cette amine au benzène pour la traiter ultérieurement. Obtenu 25g; F = 190-192°. R = 58 %

c) Nous avons obtenu des rendements de 73 % avec la méthode de MORGAN et HARRISSON (71)

75g d'amine, 150g d'anhydride acétique ;

traités au bain-marie une heure, fournissent après filtration; lavage, séchage, du précipité formé, et trois cristallisations dans l'alcool éthylique, 77g de produit (F = 190-192°).

En conclusion la méthode d'acétylation par l'anhydride acétique est beaucoup plus avantageuse. Si l'amine de départ est impure (comme c'est le cas lorsque l'on traite sa solution benzénique) le produit final est brun foncé. Plusieurs cristallisations dans le méthanol,

...

l'éthanol, un traitement par le charbon actif, ne lui font pas perdre entièrement cette coloration, sans d'ailleurs que le point de fusion en soit affecté. (F = 188-190°) Par cristallisation dans le chloroforme on obtient le produit pur avec un rendement de 80 % .

Dosage d'azote

subst. : 0,0740g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 3,48 cm^3, soit 6,59 %

calculé pour $C_{14}H_{13}NO$ (M = 211) N% 6,63

solubilités du dérivé acétylé $CHCl_3$ 5 %; benzène 1 % ; C_2H_5OH 6 % ; CH_3OH 10 % .

Le produit acétylé est très soluble dans l'anhydride acétique. Il donne une fluorescence vert-jaune dans le méthanol, violette dans la ligroïne.

IV - Action de HSO_3Cl sur l'acétylamino-5 acénaphtène

a) Opération à 0°

15g d'amine acétylée (0,07 mole),
41g HSO_3Cl (0,35 mole).

L'addition de l'amine se fait en maintenant la température du milieu réactionnel entre -5° et 5°. On agite ensuite 3 heures à 0°. Le mélange versé sur de la glace pilée est presqu'entièrement soluble dans l'eau. L'eau-mère, évaporée presqu'à sec au bain-marie, puis traitée par la soude, donne 19g de sel de sodium .

b) Opération à 45°

15g d'amine acétylée, 41g HSO_3Cl .

L'addition dure 1h30. On chauffe ensuite à 45° durant 2 h. On verse sur de la glace pilée. Le produit obtenu qui semble pourtant cristallin est impossible à filtrer car il se transforme en gomme sur le buchner. Cette gomme est soluble dans l'acétone, l'acide acétique. Elle est très peu soluble dans le benzène, l'éther.

Dosage des absorbeurs : 0,0917 mole HCl
mis en jeu : 0,07 mole pour un monosulfochlorure.

Par extraction chloroformique de la gomme, suivie d'un lavage, d'un séchage, d'une évaporation sous vide de la solution organique, on obtient 7g de produit légèrement rose se décomposant à 240-245°.

Dosage de chlore

subst.: 0,0756g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 9,2 cm^3, soit 17,15 %

Après cristallisation dans 50 cm^3 de benzène-acide acétique 1 à 1, le produit fond toujours entre 240 et 245°.

Analyse

Cl : subst.: 0,1010g, $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 12,2 cm^3, soit 17,15 %

N : subst.: 0,060g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 1,48 cm^3, soit 3,45 %

calculé pour $C_{14}H_{12}ClNO_3S$ (M = 309,5) Cl% 14 N% 4,52
$C_{14}H_{11}Cl_2NO_5S_2$ (M = 408) 17,6 3,43

Rendement en sulfochlorure : R = 25 % .

Par action de l'ammoniaque d'une part sur le sulfochlorure en solution chloroformique, d'autre part sur le produit brut, on obtient un produit qui lavé, séché, est insoluble dans les solvants habituels et ne fond pas à 310°.

Dosage d'azote du mélange des sulfonamides

subst : 0,1311g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 10,27 cm^3 soit 10,97 %

calculé pour $C_{14}H_{14}N_2O_3S$ (M = 290) 9,65 %

$C_{14}H_{15}N_3O_5S_2$ (M = 369) 11,38 %

Les eaux-mères évaporées après neutralisation par NaOH fournissent 16g d'un produit gris sombre très soluble dans l'eau.

c) Opération à 60°

30g d'amine (0,14 mole),
82g HSO_3Cl (0,70 mole).

L'addition dure deux heures, le chauffage à 60°, 2 heures.

Dosage des absorbeurs : 0,23 mole HCl .
mis en jeu : 0,14 mole

Après extraction chloroformique et évaporation sous vide de la solution organique lavée et séchée, on obtient 17g de produit jaune vert sans point de fusion net au Thiele. Au bloc Maquenne F (déc) = 240-245°

Rendement en sulfochlorure 30 %

Les eaux-mères évaporées et traitées par NaOH fournissent 15g d'un produit très sale.

Un sulfonamide effectué sur 3g de sulfochlorure semble infusible et contient 11,01 % d'azote, ce qui correspond au pourcentage d'azote d'un disulfonamide.

d) Opération à 80° 90°

42g d'amine (0,2 mole) 116g HSO_3Cl (1 mole)

Addition entre 5° et 10° chauffage 3 heures à 80-90° On verse le mélange réactionnel sur de la glace pilée et on extrait le produit ayant précipité au chloroforme.

Par évaporation de la solution chloroformique lavée puis séchée, on obtient 11g (F = 240-245°) .
R = 15 %.

Les eaux-mères traitées par NaOH et évaporées à sec fournissent 45g de produit soluble dans l'eau.

Par cristallisation dans l'eau on aboutit à un gel infiltrable. Ce sulfonate alcalin traité selon WALKER ou selon SCHROETER fournit un produit que nous n'avons pas réussi à purifier mais qui est soluble dans l'eau et les bases, insoluble dans les solvants organiques. Enfin 3g de sulfonate alcalin traités dans les conditions habituelles par 3g de benzoylguanidine fournissent une gomme, qui cristallisée dans l'alcool à 80 %, donne

un produit blanc vert (F = 200-210°).

Action de l'ammoniaque

5g de sulfochlorure, 5 cm^3 NH_4OH concentrée, 1 heure au bain-marie.

On obtient un produit blanc beige insoluble dans les solvants organiques sauf dans la pynidrine.

F = 337-340° (Maquenne) (pyridine-eau)

Dosage d'azote

subst. : 0,55g, H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ 4,41 cm^3, soit 11,04 %

calculé pour $C_{14}H_{15}N_3O_5S_2$ 11,38 %

Microanalyse

	C	H	
calc.	45,52	4,06	pour disulfonamide
tr.	44,43	4,23	

Action de KHF_2

5g de sulfochlorure brut, 25 cm^3 KHF_2 à 25 %

Après les opérations habituelles on obtient un produit insoluble dans tous les solvants, ne fondant pas à 350°.

Dosage de fluor

subst : 0,3209g, Th $(NO_3)_4$ 15,1 cm^3, soit 14,58 %

calculé pour un disulfofluorure M = 376 10,10 %

Action des amines aromatiques

Nous avons essayé de faire agir l'aniline, les chloranilines, les toluidines sur le sulfochlorure en solution éthérée, acétonique ou chloroformique. Bien qu'un précipité de chlorhydrate apparaisse, nous n'avons pu isoler les sulfonamides-N-substitués qui se forment. Le produit cireux obtenu ne cristallise pas.

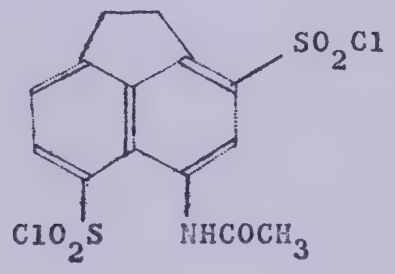
CONCLUSION

-:-:-

Il semble donc que HSO_3Cl agisse sur l'acétylamino-5 acénaphtène pour donner un disulfochlorure au point de décomposition élevé. Pour obtenir un produit plus fusible, nous avons fait agir des amines aromatiques, l'ammoniaque et l'hydrogénodifluorure de potassium sur ce sulfochlorure. Ces réactifs nous ont fourni des produits non cristallins, à point de fusion très élevé (337-340°) ou infusibles.

Les dosages des sulfochlorures et des sulfonamides correspondent à des dérivés disulfonés.

En tenant compte des résultats cités dans la littérature nous proposons pour structure de ce disulfochlorure



-:-:-:-:-:-

- RESUME -
-:-:-:-

Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier la chlorosulfonylation d'amines aromatiques acétylées.

Une partie théorique générale donne un aperçu d'ensemble des méthodes à employer tant pour préparer que pour identifier les sulfochlorures dérivés d'amines acétylées. La préparations de sulfonamides et de sulfofluorures à partir de sulfochlorures est citée.

Dans un deuxième chapître nous envisageons la chlorosulfonylation des acétyl diα - et β-naphtylamines.

Une étude poussée de la préparation des acétyl-dinaphtylamines symétriques a été faite. Par suite de l'obtention de disulfochlorures, il ne nous a pas été possible d'identifier les isomères obtenus.

Dans un troisième chapître nous avons étudié la chlorosulfonylation de l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène. Comme il était à prévoir, le groupement méthyle n'affecte pas la distribution électronique de l'acétylamino-1 naphtalène et le groupement SO_2Cl se fixe en position 4.

Le quatrième chapître nous a permis, outre l'étude de la chlorosulfonylation des acétylaminotétralines, de décrire de très nombreux dérivés disubstitués sur le noyau aromatique, d'effectuer une recherche systématique de la préparation des produits de départ.

Par action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acétylamino-5 tétraline nous avons obtenu les trois isomères théoriquement possibles à savoir :

- l'acétylamino-5 tétralinesulfochlorure-8
- l'acétylamino-5 tétralinesulfochlorure-6
- l'acétylamino-5 tétralinesulfochlorure-7

que nous citons par ordre d'abondance dans les produits de réactions.

La chlorhydrine sulfurique a réagi sur l'acétylamino-6 tétraline en fournissant l'acétylamino-6 tétralinesulfochlorure-8 dont la purification est difficile.

Le dernier chapître traite de l'acétylamino-5 acénaphtène. Lors de la préparation de ce dernier, nous citons une amélioration de la méthode d'obtention du nitro-5 acénaphtène. a chlorosulfonylation de l'amine acétylée donne un disulfochlorure que nous n'avons pas pu identifier.

-:-:-:-:-:-:-:-

- PARTIE ANALYTIQUE -

-:-:-:-:-:-:-

Analyse qualitative

Sulfochlorures

Les sulfochlorures dissous à chaud dans l'alcool, en présence de NH_4SCN solide, donnent au refroidissement, un précipité jaune, La nature de cette réaction est inconnue. Son usage est une extension des observations de REMSEN (78) et de HUNTRESS (79).

Il faut noter que le plus souvent l'odeur caractéristique des sulfochlorures nous a suffit comme moyen de détection immédiat.

Groupement amino-libres

Les sulfonates alcalins sont dissous en milieu neutre ou légèrement alcalin ; on ajoute une ou deux gouttes d'hypochlorite de sodium en solution diluée. Une coloration immédiate allant du jaune au brun rouge indique la présence de groupements $-NH_2$. Ce test est très sensible, à froid et en solution diluée. (80)

Analyse qualitative

Eléments

Nous remercions Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, dont la bienveillance nous a permis de faire exécuter certaines microanalyses (carbone, hydrogène, azote) en son laboratoire du C.N.R.S.

Azote

Après minéralisation par H_2SO_4 concentré en présence d'un mélange K_2SO_4 - $CuSO_4$ (90-10), le produit d'attaque est traité par de la soude à 40 %. L'ammoniaque

libéré est dosé dans H_2SO_4 titré.

Dans le cas de dérivés nitrés, on opère au préalable une réduction en tube scellé par HI à 180°.

L'acide nitrique résiduel des nitrations a été dosé selon DEVARDA sous forme de NH_3.

Nous avons aussi, dans quelques cas, dosé les dérivés nitrés par semi-micro-hydrogénation catalytique.

Chlore

Après minéralisation par la soude ou par la méthode de PARR-WURZSCHMITT (Na_2O_2, glucose), les chlorures formés sont dosés potentiométriquement par $AgNO_3$.

Fluor

Le sulfofluorure est minéralisé par la soude 2 N. On termine par un dosage par $Th(NO_3)_4$ en présence d'alizarine S. Les conditions sont très strictes

F^- présent : 15-20 mg

pH 2,9-3,1 (CH_2Cl-COOH-CH_2Cl COONa)

La coloration rose due à un excès de Th^{++++} s'absorbe sur le précipité blanc de ThF_4, ce qui rend l'appréciation du virage assez délicate. Un cm^3 de notre solution de nitrate de thorium correspondant à 3,1 mg de fluor.

Soufre

La minéralisation est effectuée selon la méthode de KAHANE par un mélange nitro-perchlorique. L'acide sulfurique formé est dosé grammétriquement sous forme de $BaSO_4$.

La méthode donne des résultats par défaut.

Les analyses de nos produits ont été complétées par des cryoscopies, et des mesures de réfraction moléculaire .

Les points de fusion (non corrigés) ont été pris au Thiele ou au bloc Maquenne.

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-:-:-:-:-

- ABREVIATIONS UTILISEES -

Ang. Chem.	- Angewandte Chemie
Ann.	- Justus Liebig's Annalen der Chemie
Ber.	- Berichte der Deutschen Chemischen Gesselschaft
Bol. Soc. Quim.	- Bulletin de la Société Chimique du Pérou
Bull.	- Bulletin de la Société Chimique de France
C.A.	- Chemical Abstracts
C.	- Centralblatt
C.R.	- Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)
Chem. listy	- Chemicke Listy pro vêdu a prusmysl
Chem.News	- Chemical news and Journal of Industrial Science
Helv.	- Helvetica Chemica Acta
Ind. Eng. Chem.	- Industrial and Engineering Chemical Society
J. Am. Chem.Soc.	- Journal of the American Chemical Sociéty
J. Chem. Soc.	- Journal of the Chemical Society London
J. Chem. Appl.	- Journal de Chimie Appliquée (URSS)
J. Chem. Géné.	- Journal de Chimie Générale (URSS)
J. Prakt. Chem.- Monatsh.	Journal für praktische Chemie Monatshefte für Chemie
Proc. Roy. Soc. London	- Proceedings of the Royal Society (London)
Rec.	- Recueil de travaux chimiques des Pays Bas

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1 - WILLIAMSON - Proc. Roy. Soc. London 7-11, (1856).

2 - G. WALTER - Monatsh. 64 - 287, (1934).

3 - F. BAUMSTARK, Ann. 140 - 75, (1866).

4 - MULLER, Ber. 6 - 227, (1873).

5 - P. CLAESSON, J. Prakt. Chem. (2) 19 - 231, (1879).

6 - G. SCHROETER, Ber. 39 - 1564, (1906).

7 - HOCHSTER, farbw. 292 - 357 - Frdl. 13 290.

8 - J. STEWART, J. Chem. Soc. 121 - 2555, (1922).

9 - B. Yu. YASNITSKII, J. Chimie géné. Russe 33 - 107, (1953).

10 - L.S. SOLODAR et Z N. CHEVTCHENKO, C.A. 44 - 2468, (1950).

11 - Y. BOURGAU, Thèse Besançon, (1956).

12 - C.F. REED, C. I-311, (1940) I - 720, (1957).

13 - E.H. HUNTRESS et coll. J. Am. Chem. Soc. 63 - 3446, (1941).

14 - L. HARDING J. Chem. Soc. 119 - 1261, (1921).

15 - B. Yu. YASNITSKII, J. Chimie Appl. Russe 23 - 945, (1950).

16 - J. H. RICHMOND, Br. Etats Unis 2. 508.930 23/5/1950
C.A. 44 - 7877

17 - E. HAAK et R. JAKOB, Br. Allemand 752-752 4/1/1954.
C.A. 48 - 12804

18 - O. LUSTIG et E. KATSCHER, Monatsh. 48 - 89, (1927),

19 - M.C. MARQUES, Bol. Soc. Quim. 6 - 19, (1940).

20 - C.M. BERE et S. SMILES, J. Chem. Soc. 125 - 2362, (1924).

L.S. SOLODAR et AMP. MILANOVA, Br. russe 64.734 31/5/1945.
C.A. 40 - 5774

R.N. JOHNSON et S. SMILLES, J. Chem. Soc. 123 - 2385, (1923).

J. POLLAK et Coll., Monatsh. 58 - 118 (1931).

21 - H.Y. LEW et C.R. NOLLER, J. Am. Chem. Soc. 72 - 5715, (1950).

22 - R. PERROT et A. BARGHON, C.R. 255 - 303, (1947).

23 - H.E. FIERZ DAVID, Helv. 20 - 1024, (1937).

24 - M. CLAAZ, Ann. 380 - 309, (1911)

Th. ZINCKE et J. MULLER, Ber. 46 - 777, (1913)

T. CURTIUS et W. STOLL, J. prakt. chem. 101

25 - J. HILGER, Farbf. Bayer Houben-Weyl Tome 9 P. 567

26 - P.M. HEERTJES et Coll., Rec. 73 - 522, (1954)

27 - 574.836 Frdl 19 - 627

28 - J. WALKER, J. Chem. Soc. 692, (1940)

29 - H. MEERWEIN, Ber. 841, (1957)

30 - G.N. SCHRAUZER, Ber 94 - 1891, (1961)

Dissertations Abstracts 21 - 3627, (1961)

31 - H.C. BROWN, Ind. Eng. Chem. 36 - 788, (1944)

32 - W. MEYES et W. OHSE, DRP 499 052, (1928) Frdl 17 - 525

33 - R. SCHILLER et R. OTTO, Ber. 9 - 1637, (1876)

34 - T. ZINCRE et P. JURG, Ber. 43 - 3450, (1910)

35 - J.M. SPRAGNE et T.B. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc. 59 - 2439, (1937)

36 - E. PFEIL et O. VELTEN, Ann. 565 - 203, (1949)

37 - F.C. NOVELLO, C.A. 54 - 6770, (1960)

C.A. 55 - 2242, (1961)

38 - G. MACHEK, Monatsh. 84 - 340, (1953)

39 - A. MANGINI, C.A. 37 - 98, (1943)

P. GELMO, J. Prakt. Chem. 369, (1908)

40 - R. ADAMS et Coll., J. Am. Chem. Soc. 61 - 2432, (1939)

41 - A.A. GOLDBERG et W.F. SALAMS, Br. Anglais 648 -467, (3/1/1951)

42 - S.SEARLES et S. NUKINA, Chem. News. 59 - 1077, (1959)

43 - R.S. KOLONOVSKI, Thèse Michigan, (1959)

44 - P.E. JENKINS et A.N. HAMBLY, Austr. J. Chem. 6 - 318, (195

45 - W. DAVIES et J.H. DICKS, J. Chem. Soc. 2104, (1931).

46 - D.W. POUND et B.C. SAUNDERS, Br. Anglais 628 - 796, (1949)
C.A. 44 - 3224, (1950)

47 - C.A. THOMAS, Br. Etats Unis 2.337.532 (21/12/1943)
C.A. 38 - 3832

48 - W. STEINKOPF et Coll., J. Prakt Chem. 117 - 82, (1927)

49 - G. BENZ, Ber. 16 - 8, (1883)

50 - H. MEYER et A. HOFFMANN, Monatsh. 37 - 706, (1916)

51 - E. KNOEVENAGEL, J. Prakt. Chem. 23 - 89 - 23, (1914)

52 - A. CALM , Ber. 15 - 609 - 1882

T. HEAP, J. Chem. Soc. 495 - 1933

BUTTERWORTH, J. Chem. Soc. 388, (1940)

H.H. HODGSON et E. MARSDEN, J. Soc. Chem. Ind. 58 - 154 (1939)

V. MERZ et W. WEITH, Ber. 14 - 2344, (1881)

53 - L.N. GOLDYREV et I. Ya ROSTOVSKII.
J. Ch. Appl. Russe II - 316, (1938)

KNUSLI, Thèse Zurich p 81 - 83, (1948)

54 - R. LESSER, Ann. 402 - 1, (1914)

54b- BADDAR, J. Chem. Soc. 944 (1939)

55 - V. VESELY, Coll. Trav. Chim. Tchec. 44 - 360, (1925)

V. VESELY, Chem. listy 18 - 201, (1924)

56 - R. ADAMS et A.A. ALBERT, J. Am. Chem. Soc. 64 - 1475, (1942)

57 - GRIESS, Ber. 17 - 607, (1884)

KALLE, Br. Anglais 418.011

C. BÜLOW et F. BUSSE, er 39 - 3861

58 - G. SCHROETER, Ann. 426 - 1 (1922)

59 - ELSEVIERS ENCYCL PAEDIA of Organic Chemistry

60 - W.M. CUMMING et G. HOWIE, J. Chem. Soc. 3176, (1931)

61 - V. VESELY et L.K. CHUDOZILOV, Rec. 44 - 352, (1925)

61bis W. BORSCHE et P. POMMER, Ber 54 - 104, (1921)

62 - V. VESELY et J. PAC, Coll. Trav. Chim. Tchec. 7 - 471 (19

63 - V. VESELY et L.K. CHUDOZILOV, Rec. 44 - 355, (1925)

64 - HOUBEN - WEYL, Méthoden der organische chemie Tome 11/1 p. 679

65 - F.M. ROWE et E. LEVIN, J. Chem. Soc. 117 - 1574, (1920)

66 - E.I. LEVKOEW, CA 41 - 5884, (1947)

67 - Brevets Allemands, 519 - 518 26/5/1932 Frdl 17,I 812(1930

524.691 23/4/1931 Frdl 17,I 812,(1930)

479.401 27/6/1929 Frdl 16,I,667,(1929)

67b- S. KOWATSU et R. NODZU, Mémoirs of the College of Science (KYOTO) IV, 4, (1953)

68 -G.T.MORGAN, J. Chem. Soc. 85 - 736, (1904)

69 - J. LINDNER, Monatsh. 46 - 225, (1925)

70 - Traité de Ch. Org. Grignard XVII, 705

71 - G.T. MORGAN et STANLEY, J. Ch. Soc. Ind. Trans 44 - 493 T (1925)

72 - F. SACHS et C. MOSEBACH, Ber. 44 - 2852, (1911)

73 - F.M. ROWE et S.H. DAVIES, J. Chem. Soc. 117 - 1344, (1920)

74 - G.T. MORGAN et STANLEY, J.Ch. Soc. Ind. Trans. 49 - 413 T (1930)

J. Ch.Soc. Ind. Trans. 44 - 493 T

75 - HAMER, J. Chem. Soc. 995, (1930)

76 - C. GRAEBE, Ann. 327 - 77, (1903)

77 - QUINCKE, Ber 21 - 1457, (1885)

78 - I. REMSEN, J. Am. Chem. Soc. 25 - 198, (1901)

79 - E.H. HUNTRESS, J. Am. Chem. Soc. 62 - 502, (1940)

80 - J. ROSSI, Thèse Besançon 1958

81 - G. SCHROETER, Ber. 1040 (1938)

- TABLE DES MATIERES -

-:-:-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER

Partie théorique générale. 3

CHAPITRE DEUXIEME

Chlorosulfonylation des acétyldinaphtylamines symétriques. 14

CHAPITRE TROISIEME

Chlorosulfonylation de l'acétylamino-1 méthyl-2 naphtalène. 29

CHAPITRE QUATRIEME

Chlorosulfonylation des acétylaminotétralines.

Partie théorique. 41

Partie expérimentale.

I Préparation des produits de départs. 48

II Synthèses indirectes. 61

III Chlorosulfonylation de l'acétylamino-5 tétraline. 91

IV Chlorosulfonylation de l'acétylamino-6 tétraline. 108

CHAPITRE CINQUIEME

Chlorosulfonylation de l'acétylamino-5 acénaphtène. 116

RESUME 128

PARTIE ANALYTIQUE 130

BIBLIOGRAPHIE 132

-:-:-:-:-:-

DEUXIEME THESE

Propositions données
par
la Faculté

L'extraction liquide - liquide

-:-:-:-:-

Vu et permis d'imprimer
Besançon, le 2 Février 1962
Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université
F. PONTEIL

Vu et approuvé :
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
de Besançon :
R. JACQUEMAIN